LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

LES MESURES DES TEMPS DE RELAXATION DES GAZ (*a*) (*b*)

Par Mme M. HUETZ-AUBERT et J. HUETZ

Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Mécanique.

Résumé. — Dans deux précédents articles, nous avons examiné l'influence, sur la propagation ultrasonore, des effets dispersifs « classiques » et de la relaxation intramoléculaire. Cette dernière se manifeste aussi par d'autres phénomènes macroscopiques dont les perturbations peuvent être utilisées pour la mesure des temps de relaxation. On étudie plus spécialement ici l'évolution du gaz di ou polyatomique dans deux cas : derrière le front d'une onde de choc, pendant la recompression au voisinage d'un obstacle.

Abstract. — The first two articles dealt with the influence on ultrasonic propagation, of classical dispersive effects and intramolecular relaxation. The latter is also evident in other macroscopical phenomena and the perturbations involved can be used to measure relaxation times. The present article is mainly concerned with the behaviour of di- or polyatomic gases in two cases : behind a shock wave front and during recompression in the vicinity of an obstacle.

Un retard à l'équilibre entre les différents degrés de liberté intramoléculaires se manifeste quand l'évolution imposée est suffisamment rapide par rapport au temps de relaxation des degrés internes envisagés. Les ondes ultrasonores laissent à l'expérimentateur un choix particulièrement large. Elles permettent la création d'un système permanent d'ondes stationnaires facilement observable avec une faible quantité du même gaz. Mais les temps de relaxation relativement longs comme ceux qui semblent attachés à la vibration des diatomiques à température ordinaire restent peu accessibles. En diminuant les fréquences, on perturbe la planéité des ondes et on arrive à calculer des corrections de tuyau supérieures à l'effet qu'on se propose de mesurer.

Puisque l'emploi des ondes ultrasonores devient impossible, on peut aussi imposer une perturbation brusque et unique au gaz. Pour assurer au phénomène une permanence nécessaire aux mesures, on reproduit cette perturbation dans un gaz renouvelé au lieu de renouveler la perturbation dans l'ensemble d'une quantité fixe de gaz. Nous exposerons deux principes très différents suivant que l'étude du retour à l'équilibre porte sur la mesure de l'évolution d'un des paramètres macroscopiques p, ρ, θ ou sur l'échange d'énergie entre les degrés internes et externes.

III,1. **L'onde de choc.** — Dans un gaz en écoulement à une vitesse u supérieure à celle du son $\mathcal{U}$, on peut créer une onde de choc, attachée par exemple à un obstacle fixe, donc une discontinuité de pression, de température et de masse spécifique. C'est le type même de la perturbation instantanée, après laquelle les paramètres p, ρ, θ du gaz retournent vers un état d'équilibre, sur une étendue derrière le front de l'onde, croissant avec la vitesse d'écoulement et le temps de relaxation τ.

Mais ce type d'évolution complique les hypothèses qu'on avait pu adopter dans la propagation ultrasonore. Dans ce dernier cas, les chaleurs spécifiques c, C, leur rapport γ, le coefficient isentropique χ_s, relatifs aux conditions initiales p_0, θ_0, pouvaient être considérés comme constants dans tout le domaine p, θ envisagé. Mais, avec les variations plus étendues de température et de pression imposées par l'onde de choc, les notations sont un peu plus complexes, c, C, γ et χ_s sont fonctions de p et de θ, ou de θ seul, si on considère, ce que nous ferons, les gaz comme parfaits.

Attribuons l'indice o à toutes les caractéristiques du gaz *en équilibre* avant l'onde et l'indice f à celles du gaz *en équilibre* loin derrière l'onde. Entre

Cet article fait suite à ceux publiés au *Journal de Physique* :
[*a*] I. *J. Physique Rad.*, 1959, **20**, 7.
[*b*] II. *J. Physique Rad.*, 1959, **20**, 860.

ces deux régions s'étend une zone de transition où chaque tranche de gaz hors de l'équilibre est définie par deux températures, θ pour les degrés externes, θ_i pour les degrés internes (dans l'hypothèse, admise ici, où aucun degré de liberté ne reste gelé sur le niveau énergétique initial de l'état o à l'état f), par une pression p et par une masse spécifique ρ, tous ces paramètres étant fonctions du temps t. En suivant une tranche de vitesse u, le gaz non encore perturbé se trouve, juste en avant du front de l'onde, à $t = -\varepsilon$ et nous prenons l'origine des temps, $t = 0$, à la discontinuité, côté *haute* pression : les propriétés du gaz y sont alors caractérisées par l'indice a. Le gaz est hors d'équilibre et évolue vers le nouvel équilibre (indice f) sur un parcours $[\Delta x]_a^f$: le tout est que ce dernier soit suffisamment étendu pour qu'on puisse y repérer cette évolution par des moyens macroscopiques en mesurant par exemple les variations de ρ, de p ou de θ.

III,1,1. Caractéristiques des états o, f et a. — Pour les états d'équilibre o et f, les équations de continuité, de quantité de mouvement et de conservation de l'énergie sont, en régime stationnaire :

$$\rho_o u_o = \rho_f u_f \qquad \text{(III,1)}$$

$$p_o + \rho_o u_o^2 = p_f + \rho_f u_f^2 \qquad \text{(III,2)}$$

$$E_o + \frac{p_o}{\rho_o} + \frac{u_o^2}{2} = E_f + \frac{p_f}{\rho_f} + \frac{u_f^2}{2} \qquad \text{(III,3)}$$

E_o et E_f, somme des énergies de translation (II,1), de rotation (II,3), de vibration (II,5), etc..., étant uniquement fonctions des températures respectives θ_o et θ_f.

A partir de ces trois équations et de l'équation d'état des gaz parfaits, on obtient les rapports ρ_f/ρ_o, p_f/p_o ainsi que les vitesses u_0 et u_f en fonction de θ_f/θ_o par les formules :

$$\frac{\rho_f}{\rho_o} = \frac{E_f}{r\theta_f} + \frac{1}{2} - \left[\frac{E_o}{r\theta_o} + \frac{1}{2}\right]\frac{\theta_o}{\theta_f} + \sqrt{\left[\frac{E_f}{r\theta_f} + \frac{1}{2} - \left(\frac{E_o}{r\theta_o} + \frac{1}{2}\right)\frac{\theta_o}{\theta_f}\right]^2 + \frac{\theta_o}{\theta_f}} \qquad \text{(III,4)}$$

$$\frac{p_f}{p_o} = \frac{\rho_f}{\rho_o}\frac{\theta_f}{\theta_o} = \left[\frac{E_f}{r\theta_f} + \frac{1}{2}\right]\frac{\theta_f}{\theta_o} - \left[\frac{E_o}{r\theta_o} + \frac{1}{2}\right] + \sqrt{\left[\left(\frac{E_f}{r\theta_f} + \frac{1}{2}\right)\frac{\theta_f}{\theta_o} - \left(\frac{E_o}{r\theta_o} + \frac{1}{2}\right)\right]^2 + \frac{\theta_f}{\theta_o}} \qquad \text{(III,5)}$$

$$u_o^2 = \frac{p_o}{\rho_o}\left[\frac{(p_f/p_o) - 1}{1 - (\rho_o/\rho_f)}\right] \qquad \text{(III,6)}$$

$$u_f^2 = (\rho_o^2/\rho_f^2)\, u_o^2 \qquad \text{(III,6 } bis\text{)}$$

soit, en faisant apparaître la célérité $\mathcal{U}_o$ du son dans le milieu o :

$$u_o^2 = \frac{\mathcal{U}_o^2}{\gamma(\theta_o)}\frac{(p_f/p_o) - 1}{1 - (\rho_o/\rho_f)}.$$

Le nombre de Mach $M_o = u_o/\mathcal{U}_o$ est alors donné par :

$$M_o^2 = \frac{1}{\gamma(\theta_o)}\frac{(p_f/p_o) - 1}{1 - (\rho_o/\rho_f)} \qquad \text{(III,7)}$$

qu'on peut mettre aussi sous la forme :

$$M_o^2 = \frac{2\left[\left(\frac{E_f}{r\theta_f} + 1\right)\frac{\theta_f}{\theta_o} - \left(\frac{E_o}{r\theta_o} + 1\right)\right]}{\gamma(\theta_o)\,[1 - (\rho_o/\rho_f)^2]}. \qquad \text{(III,8)}$$

En fait, dans une onde de choc, on connaît les caractéristiques p_o, ρ_o, θ_o du milieu initial o et une caractéristique finale p_f. On en déduit M_o et les autres caractéristiques finales ρ_f, θ_f, u_f d'après les expressions (III,8), (III,6 *bis*), (III,5) et (III,4).

Si l'on admet que les chaleurs spécifiques sont restées constantes des conditions initiales aux conditions finales, les équations (III,4) à (III,8) se simplifient. Affectant de l'indice f' les caractéristiques particulières de cet état final, où les chaleurs spécifiques sont égales à celles de l'état o, il vient :

$$\frac{\rho_{f'}}{\rho_o} = \frac{\gamma(\theta_o) + 1}{2[\gamma(\theta_o) - 1]}\left(1 - \frac{\theta_o}{\theta_{f'}}\right) + \sqrt{\frac{[\gamma(\theta_o) + 1]^2}{4[\gamma(\theta_o) - 1]^2}\left[1 - \frac{\theta_o}{\theta_{f'}}\right]^2 + \frac{\theta_o}{\theta_{f'}}} \qquad \text{(III,9)}$$

$$\frac{p_{f'}}{p_o} = \frac{\gamma(\theta_o) + 1}{2[\gamma(\theta_o) - 1]}\left[\frac{\theta_{f'}}{\theta_o} - 1\right] + \sqrt{\frac{[\gamma(\theta_o) + 1]^2}{4[\gamma(\theta_o) - 1]^2}\left[\frac{\theta_{f'}}{\theta_o} - 1\right]^2 + \frac{\theta_{f'}}{\theta_o}} \qquad \text{(III,10)}$$

$$M_o^2 = \frac{2}{\frac{\rho_o}{\rho_{f'}}[\gamma(\theta_o) + 1] - [\gamma(\theta_o) - 1]}. \qquad \text{(III,11)}$$

Peut-on adopter cette simplification ? Les équations pourtant classiques (III,9) à (III,11) ne peuvent définir l'état final f que dans les cas particuliers où l'intervalle $\theta_o\,\theta_f$ correspond à un palier sur la courbe des chaleurs spécifiques fonction de θ. Tout dépend alors du « point de fonctionnement » [voir *fig.* 2, article II(b)] ; les simplifications valables autour de B, même pour un Mach élevé, étant inadmissibles pour un Mach beaucoup moindre autour de A. Encore faut-il que les paliers ne soient pas perturbés par l'existence de chaleurs électroniques très localisées en θ. Ces conditions sont bien trop restrictives pour que les formules (III,9) à (III,11) qui en sont tributaires soient appliquées systématiquement de l'état o à l'état f.

Il est cependant une partie de l'évolution où

(III,9) à (III,11) sont utilisables sous la réserve que l'équipartition des degrés externes soit déjà réalisée en θ_0. Immédiatement derrière le front de l'onde, la température des degrés internes est encore θ_0 ; celle des degrés externes est devenue θ_a. La variation d'énergie est donc

$$E_a - E_0 = c_\varepsilon(\theta_a - \theta_0)$$

et, par conséquent, tout se passe comme si on avait affaire à un gaz dont la chaleur spécifique totale égale à $c(\theta_0)$ en amont du front ($t < -\varepsilon$) serait restée constante et égale à c_ε dans tout le front de l'onde ($-\varepsilon \leqslant t \leqslant 0$).

Les équations (III,9) et (III,10) sont utilisables telles quelles en remplaçant $\gamma(\theta_0)$ par γ_ε et l'indice f' par a. L'équation (III,11) est modifiée en :

$$M_0^2 = 2\,\frac{\gamma_\varepsilon}{\gamma(\theta_0)}\,\frac{1}{\frac{\rho_0}{\rho_a}[\gamma_\varepsilon + 1] - [\gamma_\varepsilon - 1]} \qquad \text{(III,11 } bis\text{)}$$

où le $\gamma(\theta_0)$ qui intervient par la vitesse $\mathcal{U}_0^2$ pour $t < -\varepsilon$ ne doit pas être remplacé par γ_ε.

III,1,2. Étude des diatomiques. — Pour les diatomiques, θ_0 et p_0 étant voisins des conditions ordinaires de température et de pression, l'équipartition est réalisée quant aux états de translation et de rotation ; l'état de vibration n'est pratiquement pas excité. Donc :

$$\gamma(\theta_0) = \gamma_\varepsilon = 7/5 = 1{,}400.$$

L'équilibre une fois réalisée derrière l'onde de choc, c'est-à-dire à l'état final f, $\gamma(\theta_f)$ est au contraire différent de $\gamma(\theta_0)$. Pour des Mach voisins de 7, les températures θ_f sont de l'ordre des températures caractéristiques de vibration des diatomiques, soit 3 000 °K environ. La chaleur de vibration atteint sa valeur limite R/M (à 8 % près pour $\theta = \theta_S$) et on a alors :

$$\gamma(\theta_f) = 9/7 = 1{,}285.$$

La figure 1 représente dans le cas de N_2 les courbes donnant ρ_f/ρ_0, p_f/p_0, θ_f/θ_0 et ρ_a/ρ_0, p_a/p_0, θ_a/θ_0 en fonction de M_0. Les énergies internes en fonction de θ sont extraites des travaux de Woolley [21]. L'examen de la figure 1, dans la région de transition derrière l'onde de choc, le gaz passant de l'état a à l'état f, montre que :

$$\frac{\rho_f - \rho_a}{\rho_0} > \frac{\theta_a - \theta_f}{\theta_0} \gg \frac{p_f - p_a}{p_0}.$$

Par ailleurs, la figure 2 donne pour N_2, en fonction de M_0, avec $\theta_0 = 296$ °K :

$$\begin{cases} \theta_a - \theta_f \\ C(\theta_a) - C(\theta_f) \\ C(\theta_f) - C(\theta_0), \end{cases}$$

les chaleurs spécifiques à pression constante C en fonction de θ étant tirées des tables du Bureau of Standards [22].

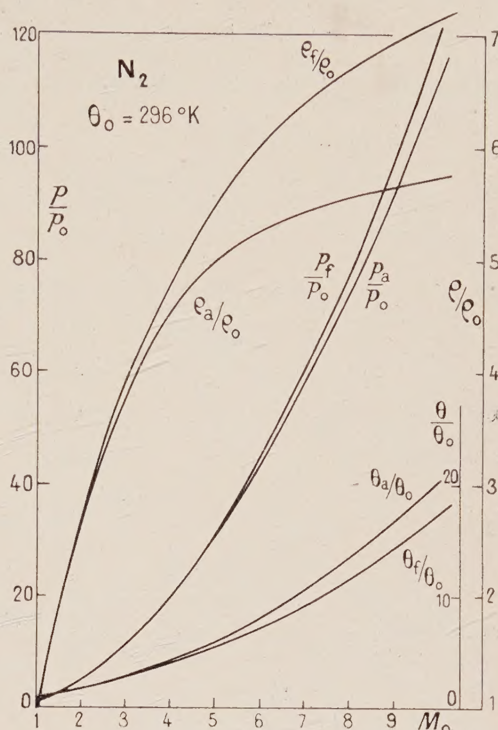


Fig. 1.

Rappelons que $C(\theta_a)$ est la valeur pour le gaz *en équilibre* à la température θ_a :

$$C(\theta_a) = C_\varepsilon(\theta_a) + c_i(\theta_a)$$

différente de ce qu'est réellement la chaleur spécifique à $t = 0$; soit : $C_\varepsilon(\theta_a) + c_i(\theta_0)$.

On remarque que :

$$C(\theta_a) - C(\theta_f) < 0{,}003 \text{ cal/gr/°} \text{ pour } M_0 < 10.$$

On trouverait pour O_2 (*fig.* 3) :

$$C(\theta_a) - C(\theta_f) < 0{,}007 \text{ cal/gr/°} \text{ pour } M_0 < 7.$$

L'aspect qualitatif de ces courbes 1 et 2, comme les remarques qu'elles inspirent, subsiste pour les polyatomiques et suggère, dans le cas général, pour la suite des calculs, les points suivants :

a) ρ est le paramètre sur lequel il faut faire porter la mesure expérimentale dans la zone de transition $[\Delta x]_a^f$ si l'on veut bénéficier d'une bonne sensibilité ;

b) le caractère très faible des variations de p exclut ce paramètre pour les mesures, mais nous permet d'introduire une simplification :

$$p_a \# p_f ;$$

p considéré comme constant des états a à f ;

c) la variation de $C(\theta_a) - C(\theta_f)$ est négligeable soit que $(\theta_a - \theta_f)$ reste lui-même faible, soit qu'on se trouve à l'équipartition des degrés internes dès θ_f. On prend $C(\theta)$ constant de a à f et égal par exemple à sa valeur à la température moyenne $(\theta_a + \theta_f)/2$.

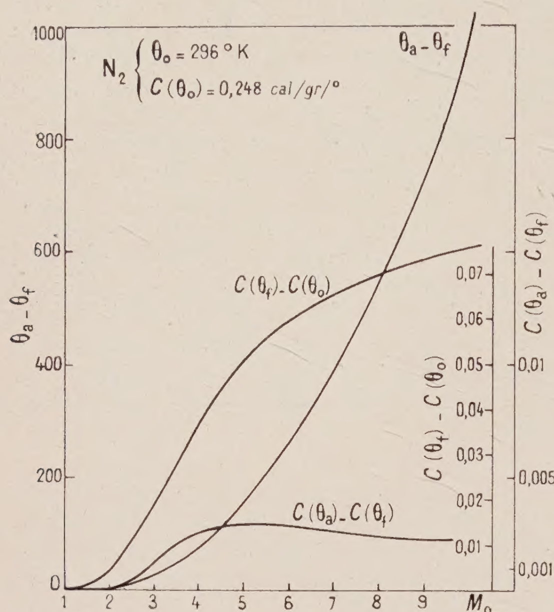


Fig. 2.

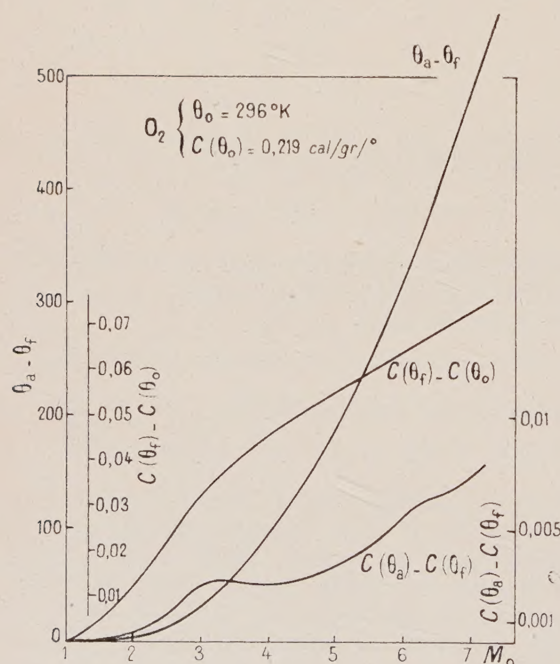


Fig. 3.

Si les deux premières propositions sont généralisables, l'extension de la dernière est plus discutable : il faudrait, pour chaque gaz, tracer une courbe telle que celle de la figure 2 sur laquelle on examinerait la position du maximum $C(\theta_a) - C(\theta_f)$ en fonction de M_0 et de θ_0 et les anomalies éventuelles dues à des résonances (cas de CO_2) ou à des chaleurs électroniques (voir courbe pour O_2 (*fig.* 3)).

III,1,3. Étude de la région transitoire. — Poursuivons néanmoins avec ces hypothèses l'étude de la région transitoire a à f. Des équations (III,1), (III,2) et (III,3) différenciées, on tire :

$$d\,\rho u = 0 \qquad \text{(III,1 } bis\text{)}$$

$$\mathrm{d}p + \rho u\,\mathrm{d}u = 0 \qquad \text{(III,2 } bis\text{)}$$

$$\mathrm{d}E + r\,\mathrm{d}\theta + \mathrm{d}(u^2/2) = 0. \qquad \text{(III,3 } bis\text{)}$$

L'énergie E est la somme des énergies des degrés externes et internes à températures respectives θ et θ_i ; (III,3 *bis*) s'écrit donc ici :

$$C_\varepsilon\,\mathrm{d}\theta + c_i\,\mathrm{d}\theta_i + \mathrm{d}\left(\frac{u^2}{2}\right) = C_\varepsilon\,\mathrm{d}\theta - v\,\mathrm{d}p + c_i\,\mathrm{d}\theta_i = 0 \qquad \text{(III,12)}$$

où l'on reconnaît la classique condition d'adiabaticité :

$$\mathrm{d}Q_\varepsilon + \mathrm{d}Q_i = 0 \qquad \text{(III,12 } bis\text{)}$$

avec

$$\mathrm{d}Q_\varepsilon = C_\varepsilon\,\mathrm{d}\theta - v\,\mathrm{d}p \qquad \text{(III,13)}$$

équation caractérisant les échanges de chaleur au cours d'évolutions réversibles [1]

Par ailleurs, à la température θ :

$$\mathrm{d}E_i(\theta) + C_\varepsilon\,\mathrm{d}\theta = C(\theta)\,\mathrm{d}\theta. \qquad \text{(III,15)}$$

Dérivant l'équation (II,14) et remplaçant $\mathrm{d}E_i(\theta_i)$ et $\mathrm{d}E_i(\theta)$ par leurs valeurs tirées de (III,12) et (III,15), il vient :

$$-\,C_\varepsilon\frac{\partial^2\theta}{\partial t^2} + v\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = \frac{1}{\tau}\left[C(\theta)\frac{\partial\theta}{\partial t} - v\frac{\partial p}{\partial t}\right]. \qquad \text{(III,16)}$$

Les simplifications introduites plus haut per-

[1] Il peut sembler paradoxal de démontrer, en partant des équations (III,1 *bis* à 3 *bis*), l'existence d'une telle relation (III,13) qui est donc applicable dans la région de transition avec des écarts $\theta - \theta_i$ que l'on ne peut plus, comme pour les ondes ultrasonores (équation II,16), considérer comme faibles. Cependant, l'emploi des équations différenciées (III,1 *bis* à 3 *bis*) est justifié ici où p, ρ, θ, θ_i, u, varient de façon continue et (III,12) reste compatible avec la création de l'irréversibilité due à l'échange d'énergie entre les 2 sources à θ, θ_i respectivement et mise en évidence par une croissance d'entropie de a à f :

$$[\Delta S]_a^f = \int_a^f\left(\frac{\mathrm{d}Q_\varepsilon}{\theta} + \frac{\mathrm{d}Q_i}{\theta_i}\right)$$

$$= \int_{\theta_a}^{\theta_f} C_\varepsilon\frac{\mathrm{d}\theta}{\theta} - r\log_e\frac{p_a}{p_f} + \int_{\theta_0}^{\theta_f} c_i\frac{\mathrm{d}\theta_i}{\theta_i} \qquad \text{(III,14)}$$

$[\Delta S]_a^{fi}$ étant indépendante de τ.

Par contre, cet emploi des équations différenciées (III,1 *bis* à 3 *bis*) ne peut s'envisager de l'état o à l'état a du fait de la discontinuité des variables p, ρ, θ, u.

mettent d'annuler les dérivées en p et d'intégrer (III,16), $C(\theta)$ étant admise comme indépendante de θ dans le domaine θ_a, θ_f et égale à $C\left(\frac{\theta_a+\theta_f}{2}\right)$.

D'où :

$$\left|\frac{\theta-\theta_f}{\theta_a-\theta_f}\right| = \exp - \frac{C\left(\frac{\theta_a+\theta_f}{2}\right)}{C_\varepsilon}\frac{t}{\tau} \qquad \text{(III,17)}$$

si τ est lui-même supposé constant de θ_a à θ_f. Là aussi comme en *a*), *b*) et *c*) il conviendrait de discuter cette hypothèse. D'après les travaux de Landau-Teller [9], $\log_e \tau$ (II,27) varie linéairement en fonction de $\theta^{-1/3}$ et les variations de ce paramètre pendant l'évolution de θ_a à θ_f ont en fait beaucoup plus d'importance que celles des chaleurs spécifiques examinées ci-dessus. Dans le cas de N_2 (*fig.* 2) et plus loin (*fig.* 10) :

$$\left|\frac{\Delta\tau}{\tau}\right| < 25\ \% \text{ pour } M_0 < 10.$$

Pour un gaz parfait et en supposant toujours la pression constante, on déduit ρ de (III,17) :

$$\frac{\rho-\rho_f}{\rho_a-\rho_f} = \frac{\rho_f}{\rho_a}\exp - \left\{\frac{C\left(\frac{\theta_a+\theta_f}{2}\right)}{C_\varepsilon}\frac{t}{\tau}\left[1+\frac{\rho_f-\rho_a}{\rho_a}\exp - \frac{C\left(\frac{\theta_a+\theta_f}{2}\right)}{C_\varepsilon}\frac{t}{\tau}\right]^{-1}\right\}. \qquad \text{(III,18)}$$

Le terme à la puissance —1 dans (III,18) étant voisin de 1, la température ainsi que ρ en première approximation, tendent exponentiellement vers leurs valeurs d'équilibre θ_f et ρ_f. Le tracé expérimental des courbes ρ ou θ permet la détermination de τ [23].

III,2. **Le tube d'impact.** — Pour créer un déséquilibre entre degrés externes et degrés internes, en admettant, comme dans le paragraphe précédent, l'absence de degrés « gelés », on peut aussi envisager de provoquer une perturbation rapide de p ou de θ de la manière suivante :

D'un réservoir en surpression le gaz d'étude s'écoule, en régime permanent, à une vitesse infrasonique. Dans le courant se trouve le nez d'un Pitot constitué par un tube de section circulaire d'axe parallèle à celui de l'écoulement. Le gaz se recomprime en s'arrêtant au voisinage de la section droite terminale du tube d'une manière qui dépend de la vitesse du courant et de l'étendue de la zone perturbée par l'obstacle, c'est-à-dire du diamètre *d* de ce dernier. La vitesse du courant décroît progressivement et elle atteint finalement la valeur $u_f = 0$ au bout d'un temps infini, en un point que nous prendrons comme origine des abscisses. A ce moment, le gaz a recouvré son état d'équilibre, quelle qu'ait été la perturbation antérieure, et nous caractériserons par l'indice f les valeurs des différents paramètres attenant à cet état p_f, θ_f, ρ_f, $u_f = 0$. Par ailleurs, les indices *g* et o seront réservés respectivement à : l'état du gaz dans le réservoir ; l'état du gaz en écoulement permanent loin en avant du tube d'impact (voir *fig.* 4).

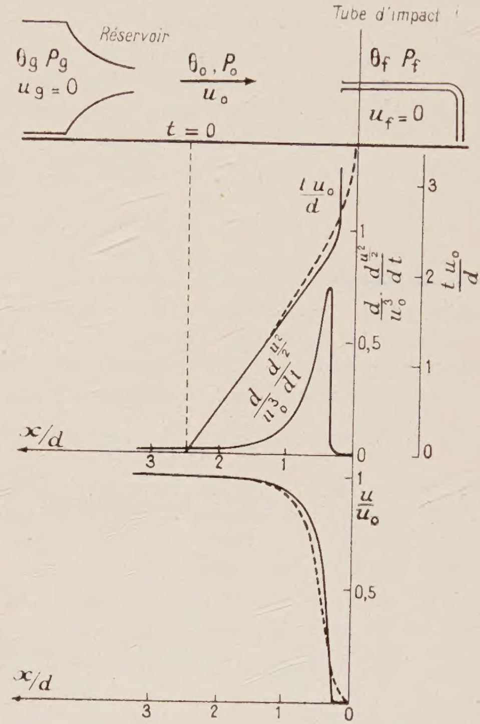


FIG. 4.

Remarquons que cette évolution diffère totalement de celle créée par une onde de choc. Dans ce dernier cas, il s'agit d'une perturbation instantanée qui provoque déjà une irréversibilité, quel que soit le gaz, en l'amenant à l'état caractérisé par l'indice a. Si le gaz présente à ce moment-là un déséquilibre entre degrés externes et degrés internes, une nouvelle augmentation d'entropie apparaît dans le retour vers un équilibre qui ne dépend que des conditions initiales et de la nature du gaz.

Dans la recompression provoquée par le tube d'impact, la première cause d'irréversibilité disparaît. Si on supprime aussi la seconde par exemple en employant un monoatomique, l'écoulement redevient totalement isentropique. Par ailleurs, pour un gaz pourvu d'un temps de relaxation, la variation d'entropie $[\Delta S]_0^f$ qui accompagne le passage *continu* de l'état d'équilibre o à un état *d'équilibre f* est ici fonction, comme ce dernier lui-même, de la manière dont le gaz y est arrivé.

Les principes de mesures vont refléter cette différence de nature dans les deux écoulements :

L'onde de choc est un moyen pour amener les

degrés externes à p_a, θ_a, ρ_a, en laissant les degrés internes à θ_0 ; on s'arrange pour mesurer ensuite, au cours d'une évolution qui reste indépendante du processus expérimental, une valeur transitoire, celle de ρ par exemple, pour fixer numériquement le paramètre τ dans les expressions de la forme (III,18), ρ_a et ρ_f étant connus par le calcul.

Ici, au contraire, on mesure les caractéristiques de deux états d'*équilibre* dont l'un se déduit de l'autre par une variation d'entropie dont on est maître. Si l'on veut, par exemple, augmenter cette dernière, il faut accroître l'écart entre les températures θ et θ_i caractérisant respectivement les états externes et internes. La vitesse avec laquelle l'énergie est recédée des uns aux autres est une fonction de $\theta - \theta_i$ donnée par l'équation (II,13). Pour maintenir $\theta - \theta_i$ à une valeur élevée malgré la tendance au nivellement de ces deux énergies que représente l'équation (II,13), il faut transformer l'énergie cinétique coordonnée en énergie des degrés externes le plus rapidement possible. $u^2/2$ et p apparaissent ainsi comme les paramètres dont la variation $\frac{\mathrm{d}(u^2/2)}{\mathrm{d}t}$, $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}$, au cours de la recompression détermine la variation d'entropie. Or, p est relié à la vitesse de l'écoulement par l'équation (III,2 *bis*). Nous pouvons agir sur le paramètre $u^2/2$ de deux manières :

— en fixant la vitesse initiale u_0 ($u_0 < \mathcal{U}_0$),

— en fixant ses variations en fonction de x, c'est-à-dire le gradient $\frac{\mathrm{d}u^2/2}{\mathrm{d}x} = \frac{1}{u}\frac{\mathrm{d}u^2/2}{\mathrm{d}t}$ par l'étendue qu'on accorde à la zone perturbée, donc au diamètre du tube d'impact employé.

III,2,1. Variation de u. — Nous nous fixerons conventionnellement le début de la compression au moment où $u = 0{,}99\ u_0$ et nous ferons coïncider cet instant avec l'origine des temps $t = 0$. Le profil des vitesses u en fonction de x se détermine entièrement par voie expérimentale. L'origine des abscisses $x = 0$ coïncide avec l'endroit où la vitesse du gaz est nulle et se trouve, en général, quelque peu à l'intérieur du tube, d'une quantité variable avec le diamètre d du trou, donc derrière le plan de la section droite. L'abscisse de cette dernière est de l'ordre de $d/4$. On peut choisir pour représenter la courbe expérimentale, des expressions simples de la forme :

$$u/u_0 = 1 - (d^2/16x^2) \quad \text{pour } x \geqslant d/4 \qquad \text{(III,19)}$$

et

$$u/u_0 = 0 \quad \text{pour} \quad x < d/4.$$

La figure 4 donne l'aspect, en fonction des abscisses, de la vitesse u et de $\frac{\mathrm{d}u^2/2}{\mathrm{d}t}$. On voit, sur ces courbes, que la partie la plus intéressante est celle où u est de l'ordre de $u_0/2$; $\frac{\mathrm{d}u^2/2}{\mathrm{d}t}$ est alors maxima. Au voisinage immédiat du tube, quand u est faible, le retour à la vitesse $u_f = 0$ peut se faire d'une manière quelconque sans influencer sensiblement les variations de pression, donc les variations d'entropie que nous cherchons.

D'après la convention ci-dessus, la recompression du gaz commencerait en avant du tube à une abscisse telle que :

$$t = 0 \qquad x = 10d/4 \qquad \text{(III,20)}$$

et se terminerait à :

$$t \to \infty \qquad x = d/4. \qquad \text{(III,20 bis)}$$

III,2,2. Première expression de la variation d'entropie. — Calculons la variation d'entropie afférente au passage de l'état g à l'état f ; montrons comment on peut la relier à la seule variable qu'il soit commode de mesurer expérimentalement, soit p_f, les caractéristiques du gaz dans l'état g ou dans l'état o étant naturellement connues avec précision et facilité. L'établissement de l'écoulement à la vitesse u_0, à partir de l'état initial ρ_g, θ_g, $u_g = 0$ dans le réservoir, est supposé isentropique.

L'équation de l'énergie (III,3) donne puisque $u_g = u_f = 0$:

$$E(\theta_g) + r\,\theta_g = E(\theta_f) + r\,\theta_f. \qquad \text{(III,21)}$$

L'énergie interne n'étant fonction que de la température :

$$\theta_g = \theta_f. \qquad \text{(III,22)}$$

On a alors :

$$[\Delta S]_0^f = [\Delta S]_g^f = \int_{\theta_g}^{\theta_f} \frac{C\,\mathrm{d}\theta}{\theta} - r\log_e \frac{p_f}{p_g} \qquad \text{(III,23)}$$

ou encore :

$$[\Delta S]_g^f = r\log_e \frac{p_g}{p_f} \qquad \text{(III,24)}$$

ou, si $p_g - p_f$ est faible :

$$[\Delta S]_g^f = r\,\frac{p_g - p_f}{p_g}. \qquad \text{(III,24 bis)}$$

D'où une première expression de l'entropie que permet d'atteindre la mesure expérimentale de la pression d'arrêt, celle que l'on mesure par le Pitot quand la vitesse est rigoureusement nulle.

III,2,3. Deuxième expression de la variation d'entropie. — La variation d'entropie peut être exprimée d'une autre manière en considérant, à chaque instant, de l'état o à l'état f, les échanges entre les degrés internes (source chaude à la tempé-

rature θ) et les degrés internes (source froide à la température θ_i). Dans ces conditions :

$$[\Delta S]_g^f = [\Delta S]_0^f = \int_{\theta_i=\theta_0}^{\theta_i=\theta_g=\theta_f} \left[\frac{1}{\theta_i} - \frac{1}{\theta}\right] c_i \, \mathrm{d}\,\theta_i \qquad \text{(III,25)}$$

soit, d'après (II,13), en admettant la chaleur spécifique c_i et τ constants :

$$[\Delta S]_0^f = \frac{c_i}{\tau} \int_0^\infty \frac{(\theta - \theta_i)^2}{\theta_i\,\theta} \,\mathrm{d}t \qquad \text{(III,26)}$$

$\dfrac{(\theta - \theta_i)^2}{\theta_i\,\theta}$ est faible à moins d'opérer à très basse température, ce qui serait souhaitable pour une étude des temps de relaxation dus à la rotation ou à certaines chaleurs électroniques : c'est sans intérêt pratique pour la vibration puisque la contribution de cette dernière à la chaleur spécifique ne devient notable qu'au-dessus de la température ordinaire. Dans ces conditions on peut donc rester peu exigeant sur la valeur de $\theta\theta_i$. On pose en général :

$$\theta\theta_i \# \bar{\theta}^2 = \left(\frac{\theta_0 + \theta_g}{2}\right)^2. \qquad \text{(III,27)}$$

La différence $\theta - \theta_i$ dépend de τ, de la vitesse u et de ses variations $\mathrm{d}u/\mathrm{d}t$; son expression est donnée par une équation différentielle où $\mathrm{d}\theta_i/\mathrm{d}t$ est tiré de (II,13) et $\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}t$ calculé d'après (III,12) :

$$\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} = -\frac{c_i}{C_\varepsilon\,\tau}(\theta - \theta_i) - \frac{1}{C_\varepsilon}\frac{\mathrm{d}u^2/2}{\mathrm{d}t} \qquad \text{(III,28)}$$

$$\frac{\mathrm{d}(\theta_i - \theta)}{\mathrm{d}t} + \frac{C}{C_\varepsilon\,\tau}(\theta_i - \theta) = \frac{1}{C_\varepsilon}\frac{\mathrm{d}u^2/2}{\mathrm{d}t}. \qquad \text{(III,29)}$$

La solution générale est :

$$\theta_i - \theta = \mathrm{e}^{-\int \frac{C}{C_\varepsilon \tau}\mathrm{d}t} \int_0^t \frac{1}{C_\varepsilon}\frac{\mathrm{d}u^2/2}{\mathrm{d}t}\,\mathrm{e}^{\int \frac{C}{C_\varepsilon \tau}\mathrm{d}t}\,\mathrm{d}t \qquad \text{(III,30)}$$

ou encore, en supposant C_ε, C et τ constants :

$$\theta_i - \theta = \mathrm{e}^{-\frac{C}{C_\varepsilon \tau}t} \int_0^t \frac{1}{C_\varepsilon}\frac{\mathrm{d}u^2/2}{\mathrm{d}t}\,\mathrm{e}^{\frac{C}{C_\varepsilon \tau}t}\,\mathrm{d}t. \qquad \text{(III,31)}$$

Écrire l'égalité des deux expressions de l'entropie (III,24) et (III,26) dans laquelle $\theta - \theta_i$ est remplacée par sa valeur tirée de (III,30) ou de (III,31) revient donc, après intégration graphique, à connaître τ par la mesure expérimentale de p_f, la loi de variation de la vitesse u étant établie expérimentalement ou tirée d'une formule approchée telle que (III,19). Dans ce dernier cas, l'intégrale (III,31) s'écrit :

$$\theta_i - \theta = -\,\mathrm{e}^{-\frac{C}{C_\varepsilon \tau}t} \int_0^t \frac{8u_0}{C_\varepsilon\,d}\,u^2\left(1 - \frac{u}{u_0}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{\frac{C}{C_\varepsilon \tau}t}\,\mathrm{d}t \qquad \text{(III,32)}$$

dont il faut terminer l'intégration graphiquement.

III,2,4. Domaine de validité. — La méthode a l'avantage de ne mettre en œuvre qu'un matériel expérimental simple et de ne pas exiger d'hypothèses trop incertaines. En revanche, son domaine de sensibilité est assez étroit.

Si d est grand ou u_0 faible, $\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}$ et $\dfrac{\mathrm{d}u^2/2}{\mathrm{d}t}$ restent faibles au cours de la recompression et l'échange degrés externes, degrés internes s'effectue sans que $\theta - \theta_i$ devienne notable au cours de cette dernière. Tout l'écoulement reste isentropique quel que soit τ et les expressions à égaler (III,24) et (III,26) tendent toutes deux vers zéro (*fig.* 5).

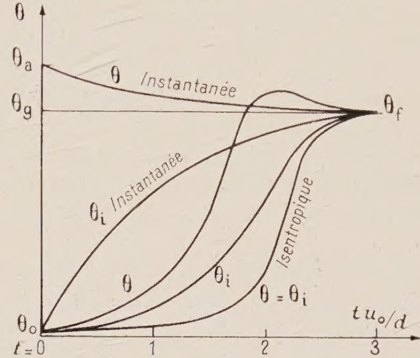


Fig. 5.

Si au contraire u_0 est grand ou d très petit, la transition est quasi instantanée et de l'état o le gaz tend vers l'état a tel que $u_a = 0$ défini comme pour l'onde de choc par les températures externes et internes θ_a et θ_0 (*fig.* 5). Comme $\mathrm{d}(u^2/2)/\mathrm{d}t$ et $\mathrm{d}p/\mathrm{d}t$ sont supposés très grands pendant la partie utile de la recompression on se rapproche du gaz hors d'équilibre (θ_a, θ_0) qu'on laisse évoluer librement à vitesse nulle jusqu'à l'état d'équilibre final. Notons alors par l'indice f_I les variables p, ρ, θ à l'état d'équilibre final, l'indice I spécifiant que p_f, ρ_f, θ_f fonctions de la manière dont s'est effectuée la recompression à partir d'un même état initial, ont pris les valeurs particulières, p_{f_I}, ρ_{f_I}, θ_{f_I} correspondant à une recompression instantanée.

Pendant le retour à l'équilibre de a à f_I l'équation (III,12) s'écrit :

$$C_\varepsilon\,\mathrm{d}\theta + c_i\,\mathrm{d}\theta_i = 0 \qquad \text{(III,33)}$$

et la deuxième expression de l'entropie devient :

$$[\Delta S]_g^{f_\mathrm{I}} = [\Delta S]_a^{f_\mathrm{I}} = \int_{\theta_i=\theta_0}^{\theta_i=\theta_g} \frac{c_i\,\mathrm{d}\theta_i}{\theta_i} + \int_{\theta=\theta_a}^{\theta=\theta_g} \frac{C_\varepsilon\,\mathrm{d}\theta}{\theta}. \qquad \text{(III,34)}$$

Supposant toujours les chaleurs spécifiques constantes, l'intégration de (III,33) et le remplacement de $\theta\theta_i$ par $\bar{\theta}^2$ (III,27) dans (III,34) conduisent à :

$$[\Delta S]_a^{f_\mathrm{I}} = \frac{c_i\,C_\varepsilon}{2C}\frac{(\theta_a - \theta_0)^2}{\bar{\theta}^2}. \qquad \text{(III,35)}$$

Soit, d'après l'équation d'énergie appliquée entre l'état o et l'état a :

$$[\Delta S]_a^{fi} = \frac{c_i\, C_\varepsilon}{2C} \frac{(u_0^2/2C_\varepsilon)^2}{\bar{\theta}^2}. \qquad \text{(III,35 } bis\text{)}$$

La variation d'entropie trouvée est bien maxima dans ce type de recompression mais sa valeur (III,35) ou (III,35 *bis*) est indépendante de τ. Les mesures devraient donc être faites dans ce cas pendant le retour à l'équilibre et non caractériser ce dernier. Cette exigence, incompatible avec le principe même de la présente méthode, est au contraire réalisée dans les mesures transitoires décrites en III,1,3 où le passage de a à f se présente donc comme un cas particulier limite de ceux que nous réalisons par le tube d'impact. Les processus fondamentalement différents, l'un irréversible, l'autre isentropique, par lesquels le gaz a été amené à un même état a sont sans influence puisque c'est seulement à partir de ce dernier que commence l'évolution intéressante.

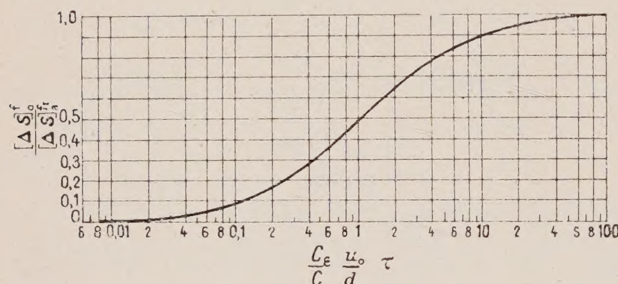


Fig. 6.

La courbe 6 résume les conditions d'un emploi convenable de la méthode dont le domaine de validité est compris entre les deux limites

$$[\Delta S]_0^f \to [\Delta S]_a^{fi} \quad \text{et} \quad [\Delta S]_0^f \to 0,$$

toutes deux indépendantes de τ. Expérimentalement, d'après la figure 6, il faut se restreindre à :

$$0{,}08 < (C_\varepsilon/C)\,(u_0/d)\,\tau < 10$$

environ, le maximum de sensibilité étant obtenu pour la valeur :

$$(C_\varepsilon/C)\,(u_0/d)\,\tau \# 1.$$

Le choix des coordonnées rend la courbe 6 indépendante des caractéristiques particulières de l'appareillage, u_0 et d, et du gaz employé C et τ. La mesure de p_f donc de $[\Delta S]_0^f$ (III,24), le calcul de $[\Delta S]_a^{fi}$ (III,35) permettent, à partir de cette courbe (6) de connaître le temps de relaxation τ [24] et [25]. Pratiquement, la sensibilité est surtout intéressante dans le domaine :

$$0{,}5\ \mu s < \tau < 15\ \mu s.$$

III,3. **Comparaison des résultats obtenus par les différentes méthodes de détermination de τ.** — III,3,1. Examen des différentes méthodes de mesure de τ. — La propagation ultrasonore étudiée précédemment [*b*], l'onde de choc et la compression au nez d'un tube d'impact exposées ici, constituent les trois principaux procédés de mesure des temps de relaxation. Il existe d'autres méthodes qui sont souvent des variantes moins utilisées par ce que plus limitatives ou plus récentes. Pour tenter d'être complets, nous citerons seulement :

a) *Les méthodes de réverbération.* — On mesure le coefficient d'absorption par l'étude de l'amortissement d'ondes stationnaires en fonction du temps, après qu'on ait brusquement supprimé la source d'entretien. Pour des mesures relatives, on peut aussi mesurer l'intensité ultrasonore créée dans deux gaz par la même source.

b) *Les méthodes optiques.* — Les ondes ultrasonores stationnaires créent des différences d'indice de réfraction entre nœuds et ventres ; on utilise alors le gaz comme un réseau optique. L'intensité lumineuse diffractée est fonction de la zone utilisée du réseau et permet, si on explore une certaine distance devant la source, de trouver le coefficient d'absorption des ondes ultrasonores.

c) *Les mesures de distance entre l'onde de choc et l'obstacle qui la crée.* — Schwartz et Eckerman [26], Heybey [26 *bis*] ont montré que la distance d_S entre le front de l'onde et l'obstacle qui la crée est inversement proportionnelle à la variation relative de la masse spécifique de part et d'autre du front d'onde. Comme on connaît par ailleurs la vitesse de propagation de l'onde de choc, la méthode s'apparente assez étroitement avec celle décrite § III,1,3 ; au lieu de mesurer directement ρ en un point, on mesure le paramètre d_S lié lui-même à la variation de ρ.

d) *Les méthodes fondées sur l'excitation des vibrations intramoléculaires par rayonnement infrarouge.* — Le gaz est soumis à un rayonnement infrarouge de fréquence voisine de celle de ses bandes d'absorption et modulé à une période T de l'ordre de grandeur du temps de relaxation. Une partie de l'énergie est recédée à la translation avec un déphasage fonction de τ et de T. On détecte les variations d'un paramètre attaché à la translation seule, la pression par exemple, et on mesure son déphasage par rapport à la modulation du faisceau infrarouge [27]. Bien que cette méthode soit évidemment inopérante pour les vibrations interdites en infrarouge, ce qui exclut l'étude de O_2 et de N_2 entre autres, elle semble promise à des développements très fructueux.

Les méthodes de mesure de τ que nous avons examinées ont des possibilités d'emploi très différentes :

— Les ondes ultrasonores permettent la détermination des différents temps de relaxation, τ_r pour la rotation, τ_s pour la vibration et, éventuellement, τ_e pour la chaleur électronique. Les autres processus, onde de choc et tube d'impact, ne peuvent que fournir le temps de relaxation le plus long. Si des degrés « inertes » existaient, ils contribueraient à modifier l'état final que l'on mesure au bout d'un temps très long, pendant lequel n'est supposé évoluer vers l'équilibre que le degré de liberté interne qu'on étudie ; on ne pourrait plus, alors, considérer ces degrés inertes comme « gelés » et l'emploi de la valeur θ_f mesurée, dans les formules où l'on conserverait cette hypothèse, serait injustifié.

— Par ailleurs, que la théorie soit admissible ou non, une méthode comme celle du tube d'impact fournit toujours une valeur pour τ sans plus ; c'est en fonction d'autres mesures qu'il faut juger cette valeur. Si, au contraire, ce que l'on mesure est une fonction, établie par la théorie, de τ et d'un autre paramètre qu'on peut faire varier, les courbes obtenues permettent un contrôle qualitatif et quantitatif. Telles sont, pour les ondes ultrasonores, les fonctions $\mathcal{U}(\omega, \tau)$ et $\alpha(\omega, \tau)$ que l'on construit en faisant varier ω et qui ont servi [*b*] de test à la validité des formules (II,24). On pourrait, de même, concevoir la construction de la courbe $\rho(x)$ dans l'épaisseur de l'onde de choc. Mais la mesure est trop imprécise pour donner autre chose qu'une allure générale de $\rho(x)$ que justifierait tout aussi bien l'exponentielle théorique qu'une quelconque équation exprimant le retour à l'équilibre par un processus fondamentalement différent. Par cela, les mesures derrière les ondes de choc sont aussi limitées que celles faites par les tubes d'impact.

Quoi qu'il en soit de la valeur relative des différentes méthodes, nous avons pour les corps courants un assez grand nombre de mesures des temps de relaxation. Cependant, nous n'envisagerons que la relaxation de vibration puisque, aux températures ordinaires ou plus élevées, c'est la seule que puissent atteindre toutes ces méthodes. Nous nous limiterons, par ailleurs, aux diatomiques pour lesquels le calcul de τ à partir des valeurs expérimentales de $\mathcal{U}$, α, ρ, ΔS, introduit le moins d'hypothèses.

III,3,2. Résultats pour les diatomiques. — Les résultats ne sont, malheureusement, pas toujours comparables directement entre eux du fait de la caractéristique, déjà signalée (§ II, 3, 1) pour ces différentes méthodes, d'avoir des domaines de température distincts. Nous allons donc les grouper sur une courbe où l'on donnera τ_s en fonction de θ ou, plutôt de $\theta^{-1/3}$ puisque les considérations théoriques de Landau et Teller [9] nous avaient fait présumer la linéarité de $\log_e \tau_s$ en fonction de $\theta^{-1/3}$ dans un large domaine de température.

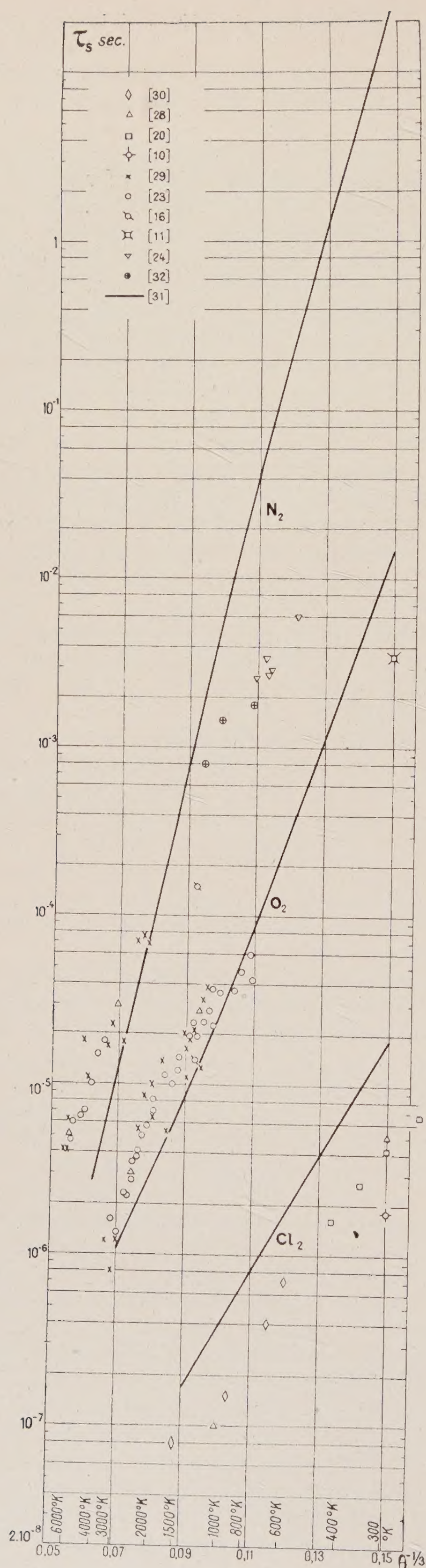
Cette présentation permet d'examiner pour Cl_2, O_2, N_2 (voir *fig.* 7) quelques caractéristiques remarquables :

1. La concordance des valeurs de τ_s obtenues, à des températures voisines, par différents auteurs qui utilisent des procédés identiques. Celle-ci est satisfaisante dans le cas de l'onde de choc : points expérimentaux de Strehlow et Cohen [29], de Blackman [23] et de Hornig [28] pour O_2 et N_2. Elle n'a pu être établie pour le tube d'impact par suite du manque de données, les seuls résultats cités restant ceux de Kantrowitz [24] pour N_2. Les valeurs de τ_s issues de la propagation ultrasonore sont très peu nombreuses ; cependant, dans le cas de Cl_2, l'écart à 300 °K entre les points de Stewart [10] et d'Eucken et Becker [20] dépasse les erreurs expérimentales, mais il peut être attribué à la présence d'impuretés dans l'échantillon du premier auteur.

2. La coïncidence satisfaisante des valeurs obtenues à la même température par des processus différents, bien que les occasions de constater celle-ci soient rares : points expérimentaux établis par ultrasons et par onde de choc pour Cl_2 à 300 °K [20] et [28] et, pour O_2, à 1 273 °K, [16] et [23], [28], [29].

3. La remarquable répartition, sur une courbe continûment croissante, de l'ensemble des données pour un même gaz, dans la limite d'erreurs expérimentales voisines de 20 % : seules, deux mesures par ondes ultrasonores de Schilling et Partington [16] pour N_2 et de Stewart [10] pour Cl_2, sortent de l'ensemble ; l'explication vraisemblable de ce désaccord, de l'ordre de 100 %, a déjà été suggérée ci-dessus.

4. Enfin, le crédit qu'on peut accorder à l'équation (II,27) de Landau et Teller [9] d'après l'allure des variations de $\log_e \tau_s$ en fonction de $\theta^{-1/3}$. Les résultats sont très clairsemés dans certains domaines de température : $\theta < 600$ °K pour N_2 et $\theta < 800$ °K pour O_2. Il apparaît toutefois que, pour les trois gaz étudiés, l'ensemble des points expérimentaux se répartirait assez bien sur une courbe $\log_e \tau_s = f(\theta^{-1/3})$ non rectiligne mais à courbure négative. Une valeur expérimentale, très séparée des autres, infirme cette constatation ; celle de Knötzel [11] pour O_2 à 300 °K. Elle est, certes, obtenue à partir d'un artifice expérimental et dans des conditions telles qu'une erreur supérieure aux 20 % habituels est très vraisemblable. Rappelons que pour τ_r de O_2 ou de N_2, des effets de relaxation bien plus importants quantitativement donnent cependant lieu à des discordances d'un facteur 10. Il reste néanmoins troublant que la valeur de Knötzel s'explique parfaitement par la loi de Landau-Teller. Comme les procédés par ondes de chocs, d'où sont issues la plupart des déterminations de O_2, ne sont pas exempts de critiques



non plus, il est difficile de conclure à autre chose qu'à l'intérêt certain d'effectuer des mesures plus nombreuses et plus directes sur des diatomiques à des températures telles que la contribution de la vibration aux chaleurs spécifiques ne serait encore que de quelque 1 %.

La théorie classique de Landau-Teller reste cependant incomplète puisqu'elle laisse un paramètre indéterminé. Les théories plus récentes utilisant la mécanique quantique peuvent, elles, donner une valeur de τ_S fonction de θ. Laissant l'examen des hypothèses sur lesquelles elles se fondent pour un prochain article, nous citerons seulement ici les résultats tirés d'un mémoire de Herzfeld et Griffing [31]. Posons :

$$\tau_S = Z_S \, \tau_c \qquad \text{(III,36)}$$

Z_S étant pour une molécule le nombre de chocs nécessaires au rétablissement de l'équilibre après la perturbation et τ_c là durée du libre parcours moyen. D'après la théorie cinétique :

$$\tau_c = \frac{\sqrt{mk\,\theta}}{4\sqrt{\pi}p_0\,\sigma^2} \qquad \text{(III,37)}$$

m, masse d'une molécule, k, constante de Boltzmann, σ diamètre de la sphère élastique équivalant à la molécule. La théorie [31] conduit à :

$$Z_S = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\,\frac{2M_B\,M_C[M_A + M_B + M_C]}{M_A[M_B^2 + M_C^2]}\,\frac{L}{l} \qquad \text{(III,38)}$$

$$\frac{\theta_S}{\theta'}\left(\frac{\theta}{\theta'}\right)^{1/6}\exp\left[\frac{3}{2}\left(\frac{\theta'}{\theta}\right)^{1/3} - \frac{\theta_S}{2\theta} - \frac{\varepsilon}{k\theta}\right]$$

M_B et M_C masses des atomes B et C constituant la molécule. M_A masse de la molécule choquante. Dans le cas d'un gaz pur : $M_A = M_B + M_C$

$$\theta' = \frac{16\,\pi^4\,\tilde{m}\,\nu_S^2\,l^2}{k}$$

$$\tilde{m} = M_A(M_B + M_C)/(M_A + M_B + M_C)$$

ν_S, fréquence de vibration : $h\nu_S/k = \theta_S$

$$l = r_0/20{,}4$$

ε, r_0 constantes intervenant dans la formule du potentiel de Lennard-Jones.

Fig. 7.

Variations du temps de relaxation de vibration τ_S à $p_0 = 1$ atm en fonction de $\theta^{-1/3}$ pour Cl_2, O_2, N_2.
[30] Smiley et Winkler, Onde de choc.
[28] Hornig, Onde de choc.
[20] Eucken et Becker, Ultrason.
[10] Stewart, Ultrason.
[29] Strehlow et Cohen, Onde de choc.
[23] Blackman, Onde de choc.
[16] Shilling et Partington, Ultrason.
[11] Knötzel, Ultrason.
[24] Kantrowitz, Tube d'impact.
[32] Lukasik et Young, Ultrason.
[31] Courbes théoriques, Équations (III,36, 37 et 38).

L, distance entre les deux noyaux atomiques de la molécule.

Les courbes tracées sur la figure 7 ont été calculées à partir des formules (III,36, 37 et 38). On peut noter, là aussi, certains désaccords avec les points expérimentaux :

1° Les valeurs mesurées de τ_s se situent tantôt au-dessus, tantôt au-dessous des courbes théoriques sans qu'on puisse déceler une explication systématique.

2° La pente moyenne des courbes théoriques est trop forte et ceci d'autant plus que le temps de relaxation du gaz augmente. Elle semble acceptable pour $\theta \# \theta_s$ mais dépasse nettement la valeur expérimentale pour $\theta < \theta_s$.

Quelles sont les causes de ces divergences entre les théories et l'expérience ? Pour étayer les premières, il est indispensable d'évaluer le crédit que l'on doit accorder à la seconde. Les valeurs « mesurées » de τ sont, en fait, extraites des formules donnant $\mathfrak{U}$, α (II,24), ρ (III,18) ou ΔS (III,26), ces dernières quantités étant seules directement mesurées. Dans ces conditions et en dehors des incertitudes des manipulations proprement dites, on introduit par ces formules quelques hypothèses. Pour la propagation ultrasonore, de nombreux recoupements permettent de les confirmer. La théorie des effets perturbateurs de viscosité et de conduction, par exemple, qui repose sur des relations analogues à celles utilisées pour la relaxation, se trouve bien vérifiée pour les monoatomiques et pour H_2 à des fréquences telles qu'on puisse considérer la rotation comme « gelée ». Par ailleurs, l'allure des relations $\mathfrak{U}(\omega, \tau)$ et $\alpha(\omega, \tau)$ en fonction de ω se révèle conforme aux tracés expérimentaux. Les formules donnant ρ (III,18) ou ΔS (III,26) restent plus fragiles et prêtent davantage à des objections que nous avons, du reste, soulevées dans les paragraphes III,1,2 et III,2,4. Mais la répartition très satisfaisante, sur une même courbe quelle qu'elle soit, de la quasi totalité des temps de relaxation issus de méthodes variées rend tout aussi improbable le manque de rigueur des formules que des erreurs systématiques de mesure.

Tel qu'il se présente, l'ensemble des points expérimentaux sur les diatomiques apparaît suffisamment sûr pour qu'on y réfère les résultats théoriques, tributaires d'hypothèses plus discutables, nécessitées par la complexité des calculs qui aboutissent à des relations du type (III,38).

Une des principales difficultés est la sensibilité considérable de τ_s (III,36 et 38) aux forces intermoléculaires : elle est même double puisque, en plus de la nature physique de ces forces, chapitre fondamental de la thermodynamique, le calcul introduit ses sujétions propres ; certains types de potentiel et non des moins adaptés doivent, pour être utilisés ici, subir des remaniements qui tendent à les dénaturer. Le potentiel de Lennard-Jones en est un exemple.

On peut donc conclure qu'en l'état des travaux théoriques, les données expérimentales peuvent suffire. Le point faible se situe plutôt, pour les diatomiques, vers le domaine des temps de relaxation très longs de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-1} s qui correspondent à des températures $\theta \ll \theta_s$ et que les méthodes expérimentales actuelles ont au moins eu le mérite de révéler ; il semble souhaitable de développer des méthodes de mesures aux possibilités d'emploi plus restreintes mais spécifiquement adaptées à ce domaine.

Manuscrit reçu le 15 avril 1959.

BIBLIOGRAPHIE

[a] Huetz-Aubert (Mme H.) et Huetz (J.), *J. Physique Rad.*, 1959, **20**, 7.
[b] Huetz-Aubert (Mme H.) et Huetz (J.), *J. Physique Rad.*, 1959, **20**, 860.
[21] Wooley, Thermodynamic properties of gaseous nitrogen. *Nat. Bur. Stand.*, 1953, Rep. n° 2287.
[22] Tables of Thermal Properties of gases. *Nat. Bur. Stand.*, C.564.
[23] Blackman, *J. Fluid Mech.*, 1956, **61**, 1.
[24] Kantrowitz et Huber, *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 275.
[25] Griffith, *J. Appl. Phys.*, 1950, **21**, 1319.
[26] Schwartz et Eckerman, *J. Appl. Phys.*, 1956, **27**, 169.
[26 *bis*] Heybey, Navord Report 3594. *J. Aeronaut. Sc.*,
[27] Bauer, *J. Phys. Chem.*, 1957, **61**, 833.
[28] Hornig, *J. Phys. Chem.*, 1957, **61**, 856.
[29] Strehlow et Cohen, *J. Chem. Phys.*, 1959, **30**, 257.
[30] Smiley et Winkler, *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 2018.
[31] Herzfeld et Griffing, *J. Phys. Chem.*, 1957, **61**, 844.
[32] Lukasik et Young, *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 1149.

ÉTUDE DE LA DÉSINTÉGRATION DU ^{139}Ba

Par JERZY JASTRZĘBSKI *,
Laboratoire de Physique Nucléaire d'Orsay.

Résumé. — La désintégration du ^{139}Ba a été étudiée à l'aide d'un spectromètre β magnétique, travaillant en coïncidence β-γ, un spectromètre γ et un dispositif de coïncidences lentes-rapides.
Quatre embranchements β ont été trouvés, dont les énergies maxima et les log *ft* sont : β_1 (E — 2 300 keV ; 7,0), β_2 (E — 2 140 keV ; 7,0), β_3 (E — 1 400 keV ; 6,6) et β_4 ($E \sim$ 900 keV ; $\sim$ 7).
L'existence de deux niveaux jusqu'ici inconnus du ^{139}La a été vérifiée par des mesures de coïncidence et l'analyse du spectre β.
Le temps de vie du niveau de 166 keV a été mesuré comme égal (1,7 ± 0,2) 10^{-9} sec.
Un schéma de désintégration du ^{139}Ba est proposé.

Abstract. — The disintegration of ^{139}Ba has been investigated by means of a magnetic β spectrometer, working in β-γ coincidence, a γ spectrometer and a slow-fast coincidence circuit. Four β-rays branchings have been found with following maximum energies and log *ft* : β_1 (E-2 300 keV ; 7.0), β_2 (E-2 140 keV ; 7.0), β_3 (E-1 400 keV ; 6.6) and β_4 ($E \sim$ 900 keV ; $\sim$ 7),
The existence of two new levels of ^{139}La has been verified by coincidence measurements and the analysis of the β spectrum.
The half-life of 166 keV level has been found to be (1,7 ± 0,2) 10^{-9} sec.
A level scheme for the disintegration of ^{139}Ba is proposed.

Introduction. — Les études faites sur la désintégration du ^{139}Ba sont peu nombreuses. En 1948 Shepard et Hill [1] ont étudié le spectre β de cet isotope et ont trouvé E_β max $= 2{,}27 \pm 0{,}02$ MeV. En plus ils ont signalé l'existence de deux transitions γ dont les énergies doivent être 163 keV et $\sim$ 1 000 keV.

En 1954 Mitchell et Hebb [2] ont tenté de donner le schéma de désintégration du ^{139}Ba. Ils trouvent trois spectres β dont les énergies maxima et les log *ft* sont les suivants :

β_1	E max	2 380 keV (15 %)	log *ft*	7,6
β_2		2 230 keV (66 %)	log *ft*	6,8
β_3		820 keV (19 %)	log *ft*	5,7

Ils rapportent l'existence de deux transitions γ d'énergie 163 keV et 1 430 keV. En effectuant les coïncidences β — γ ils trouvent que β_2 alimente le niveau de 163 keV de ^{139}La.

Les différents travaux concernant la transition de 166 keV du ^{139}La [3], [4], [5], [6], [7] ont permis d'établir que c'est une transition allant du niveau 2*d* 5/2 au niveau 1*g* 7/2 avec une période $\sim 1{,}5 \cdot 10^{-9}$ sec.

Le résultat de Macklin [6] donnant pour intensité absolue du γ de $\sim$ 160 keV une valeur 23 % est en désaccord avec l'intensité β_2 rapportée par Mitchell [2]. D'autre part l'intensité du rayonnement γ de 1 430 keV est très faible [8] et ne correspond pas à ce qu'elle devrait être si l'intensité de β_3 de [2] était correcte. En plus étant donné que le log *ft* de ce rayonnement est 5,6, il fallait admettre que c'est une transition 0,1, non, c'est-à-dire conduisant à un niveau — 7/2 ou — 5/2, qui, selon le modèle en couches, ne peut pas être observé dans la région de 57 protons.

L'existence de ces ambiguïtés nous a conduit à reprendre l'étude complète de la désintégration de ^{139}Ba.

Préparation des sources. — Le ^{139}Ba était formé par la réaction (n, γ) sur le ^{138}Ba dans la pile ZOÉ, en irradiant du nitrate de baryum ou de l'oxyde de baryum spectroscopiquement pur.

L'isotope de ^{138}Ba est présent à 72 % dans le baryum naturel et la section efficace pour la réaction (n, γ) est 500 mb. Les autres isotopes donnent des activités plus longues (sauf le ^{136}Ba(n, γ)^{137m}Ba qui a $T_{1/2} = 2{,}6$ m) et ont des sections efficaces du même ordre de grandeur.

On effectuait des irradiations courtes de l'ordre d'une heure et on entreprenait les mesures 60 m après l'irradiation. Pour les gammas, le travail n'était possible que pendant les deux ou trois premières heures, en raison des autres activités qui devenaient alors importantes.

Pour la spectrométrie β les sources étaient préparées sur des supports de LC 600. On y posait une goutte d'eau distillée, avec du BaO en émulsion.

Spectre des électrons. — Nous avons étudié le spectre β à l'aide d'un spectromètre magnétique à focalisation intermédiaire type Siegbahn-Slätis, qui

* De l'Institut des Recherches Nucléaires, Varsovie.

était adapté dans notre laboratoire pour le travail en coïncidence avec les rayonnements γ. Les électrons étaient détectés par un compteur Geiger-Müller dont la fenêtre était en formvar (0,1 mg/cm²) pour les mesures simples et en mica (2 mg/cm²) pour les mesures en coïncidence. La détection des gammas était faite par un cristal NaI(Tl) monté sur un photomultiplicateur Dumont 6291 par l'intermédiaire d'un conduit de lumière en plexiglas. Le dispositif pouvait travailler sans perdre de coïncidences avec la résolution $2\tau \sim 4.10^{-7}$ sec.

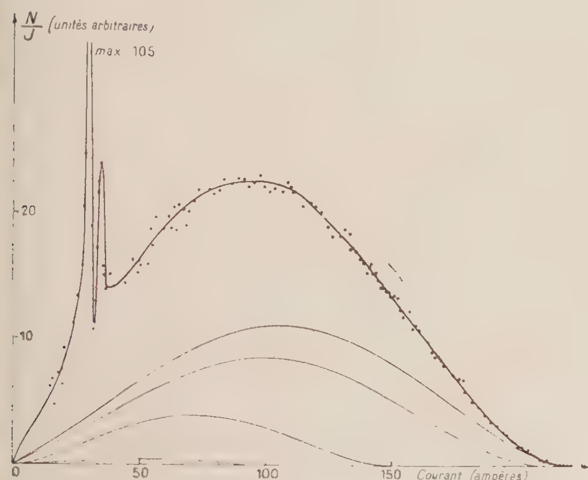


Fig. 1. — Spectre des électrons du ^{139}Ba.

La résolution du spectromètre β en énergie était ~ 2 % pour les mesures simples et ~ 4 % pour les coïncidences.

La figure 1 montre le spectre des électrons

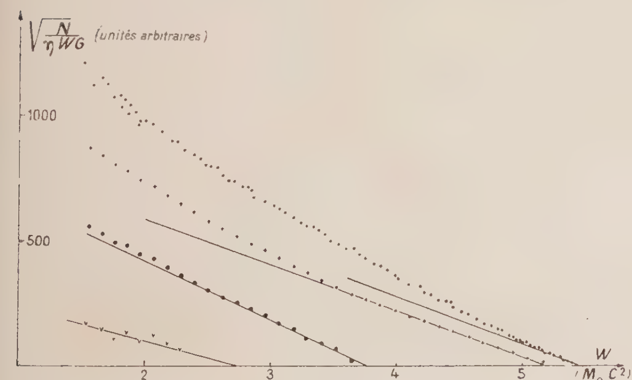


Fig. 2. — Diagramme de Fermi des spectres des électrons du ^{139}Ba.

du ^{139}Ba et la figure 2 son analyse par la méthode de Fermi. On voit l'existence de quatre groupes de rayonnements β, dont l'énergie, l'intensité et le log ft sont donnés dans le tableau suivant :

β_1	E max = 2 300 ± 30 keV	Int (50 ± 15) %	log ft 7,0
β_2	2 140 ± 40 keV	(37 ± 10) %	7,0
β_3	1 400 ± 70 keV	(12 ± 5) %	6,6
β_4	∼ 900 keV	∼ 1 %	7

De plus le spectre β révèle l'existence de deux raies d'électrons de conversion K et L de la transition bien connue pour laquelle nous trouvons l'énergie 166 ± 2 keV et le rapport des cœfficients de conversion dans les couches K, L et M : $K/(L+M) = 6{,}7$.

Nous avons observé la décroissance de l'activité des électrons pour les valeurs de l'énergie suivante : 380 keV, 480 keV, 825 keV, et 1 400 keV. Six heures après la sortie de la pile, toute l'activité était encore due à ^{139}Ba.

Nous avons étudié le spectre β en coïncidence avec la raie γ de 166 keV, de 250 keV, jusqu'à 2 400 keV. On mesurait en même temps le spectre

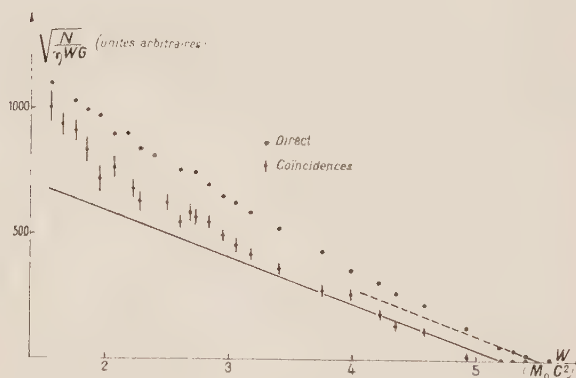


Fig. 3. — Diagramme de Fermi des spectres des électrons du ^{139}Ba direct et en coïncidence avec la raie γ de 166 keV.

direct. La figure 3 montre le diagramme de Fermi du spectre β ainsi obtenu.

On voit que le spectre β_2 est en coïncidence avec le rayonnement de 166 keV, tandis que le spectre β_1 aboutit au niveau fondamental. En plus un seul ou les deux autres spectres β moins énergiques semblent être en coïncidence avec cette raie. Cela signifie que doivent exister des transitions γ partant des niveaux supérieurs et aboutissant au niveau de 166 keV. La faible statistique que nous avons eue lors des mesures en coïncidence ne nous a pas permis de faire une analyse plus détaillée de ce diagramme de Fermi.

Spectre γ. — Les premières mesures que nous avons effectuées à l'aide d'un sélecteur à un canal ont montré l'existence de deux rayonnements, dont l'énergie, en accord avec [2] était 166 keV et

1 430 keV. Le calcul des intensités relatives de ces deux rayonnements donne le rapport

$$\mathcal{I}_\gamma(166)/\mathcal{I}_\gamma(1\,430) = 60 \pm 10.$$

Dans le spectre γ nous avons observé, entre la raie de 166 keV et la raie de 1 430 keV un fond continu décroissant qui peut être du à deux effets :

1) le rayonnement de freinage interne et externe des électrons du ^{139}Ba et

2) l'existence des raies γ non résolues.

Pour nous débarrasser, en partie du premier effet, nous avons effectué les mesures du spectre γ en coïncidence avec le spectre β. Étant donné que la distribution angulaire des photons du freinage interne défavorise les corrélations β-photon sous l'angle 180°, nous avons placé la source entre deux photomultiplicateurs éloignés l'un de l'autre de 20 cm et situés sur le même axe. Ainsi, nous avons pu mesurer les rayonnements γ sans la participation des photons du freinage interne.

Pour les mesures des coïncidences nous avons utilisé le dispositif décrit dans le travail de Vergnes [9] qui permet d'effectuer les coïncidences doubles lentes ($2\tau \sim 3.10^{-7}$ s) et triples, lentes-rapides. Le spectre γ peut être enregistré sur un analyseur à 60 canaux. Pour les travaux décrits dans ce paragraphe et le paragraphe qui suit, nous n'avons utilisé que deux voies lentes. Le rayonnement γ était détecté par un cristal NaI(Tl) et les électrons par un cristal de stilbène de 5 mm d'épaisseur. En explorant le spectre γ au-dessus de 500 keV nous avons mis en évidence l'existence de rayonnements de 780 keV et probablement de 950 keV. Nous n'avons pu descendre plus bas en énergie pour les γ en raison du grand nombre des coïncidences fortuites et des coïncidences réelles entre les γ et les photons X des autres isotopes du Ba.

Coïncidences γ — γ. — Afin de savoir si la transition γ de 1 430 keV ainsi que celle de 780 keV aboutissent au niveau fondamental ou au niveau de 166 keV, nous avons effectué les mesures en coïncidence entre la raie de 166 keV d'un côté et tout le spectre γ de l'autre. La figure 4 montre les résultats de ces mesures. On remarque que la transition la plus énergique va au niveau fondamental, tandis que la raie de 780 keV est en coïncidence avec celle de 166 keV.

Ce résultat ainsi que l'existence d'une transition β correspondante, les mesures des coïncidences β — γ dans le spectromètre magnétique, les coïncidences β — γ effectuées avec deux spectromètres à scintillation et finalement les mesures à l'aide d'un cristal puits (décrits dans le paragraphe suivant) nous ont conduit à la conclusion que ^{139}La possède un niveau d'énergie 950 $\pm$ 30 keV.

Mais étant donné que l'intensité de β_2 est $\sim 10\,\%$ on ne s'explique pas la dépopulation de ce niveau par la faible transition de 780 keV. (La transition au niveau fondamental — si elle existe — semble être encore moins intense.) C'est pourquoi nous avons cherché d'autres transitions qui pourraient désexciter ce niveau.

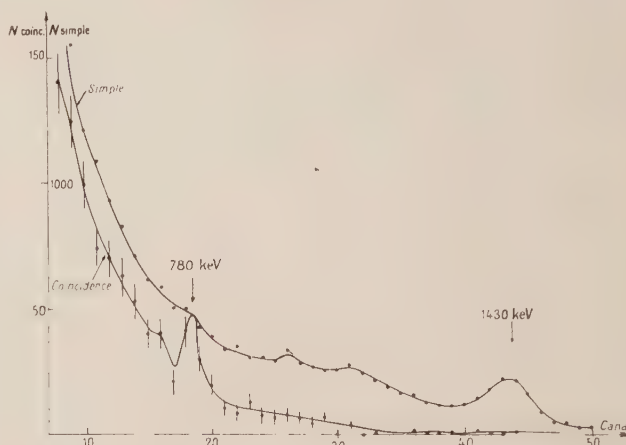


Fig. 4. — Le spectre γ du ^{139}Ba en coïncidence avec la raie γ de 166 keV.

En effectuant les coïncidences γ — γ nous avons mis en évidence deux très faibles pics d'énergie 500 keV et 280 keV en cascade. Ces pics n'étaient pas visibles 24 heures après l'irradiation et c'est pourquoi nous avons admis que leur existence était rattachée à celle du ^{139}Ba.

Mesures du spectre γ à l'aide d'un cristal puits. — Pour vérifier les mesures du spectre γ faites en coïncidence γ — γ nous avons étudié ce spectre à l'aide d'un cristal puits en plaçant la source soit à l'intérieur soit à l'extérieur du cristal. Ces mesures ont confirmé que la transition γ de 1 430 keV aboutit au niveau fondamental (non existence du pic d'addition vers 1 600 keV). De plus pour la source placée à l'extérieur du cristal nous avons vu une faible raie dont l'énergie correspondait à 800 keV. En mettant la source à l'intérieur du cristal cette raie disparaissait, tandis qu'un faible pic apparaissait aux environs de 950 keV.

Mesure du temps de vie du niveau de 166 keV. — En utilisant le dispositif des coïncidences lentes-rapides déjà mentionné ci-dessus, nous avons mesuré par les coïncidences β — γ la période du niveau de 166 keV.

Pour obtenir la courbe « prompte » nous avons utilisé la source de ^{22}Na, travaillant dans les mêmes conditions.

La figure 5 montre les résultats de nos mesures qui donnent pour la période de 166 keV la valeur $T_{1/2} = (1{,}7 \pm 0{,}2)\ 10^{-9}$s, en bon accord avec [7].

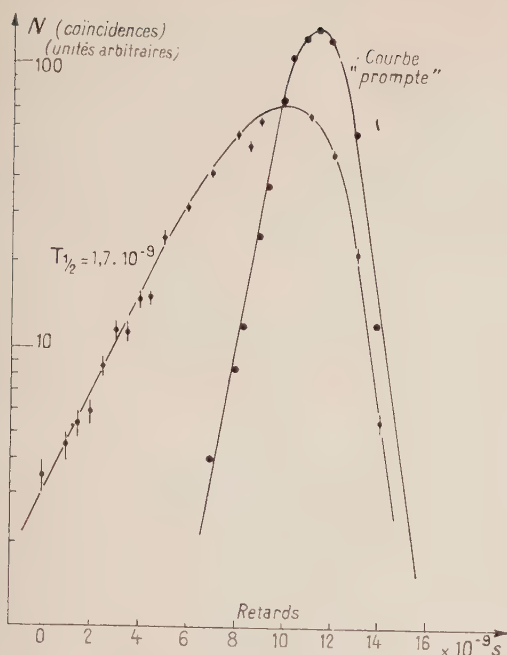


Fig. 5. — Temps de vie du niveau de 166 keV.

Discussion. — Toutes les transitions β donnent pour le log *ft* les valeurs proches de 7, correspondant à une transition interdite d'ordre 1 ($\Delta \mathcal{J} = 0{,}1$ oui). La mesure du spin de l'état fondamental du ^{139}La donne 7/2 [10] ce qui correspond au niveau 1*g* 7/2 dont la parité est +. Le modèle en couches prévoit pour le niveau fondamental du ^{139}Ba une valeur du spin de — 7/2 en accord avec la nature d'interdiction d'ordre 1 de la transition β_1.

Nous considérons que le spin du premier état excité du ^{139}La est *d*5/2, [2], [3], [4], [5], [7], [11]. Ceci est de nouveau en accord avec la nature de la transition β_2.

La troisième transition β_3 donne pour le spin du niveau 950 keV les possibilités 9/2, 7/2, 5/2.

La quatrième transition β_4 conduit aux mêmes possibilités pour le spin du niveau 1 430 keV, mais le manque de transition importante 1 430 keV → 166 keV élimine la possibilité 5/2.

Il nous reste à considérer la transition γ, qui donne en cascade avec 166 keV les deux rayonnements 280 keV et 500 keV. On prévoit [11] que le couplage spin-orbite entraîne la séparation en énergie des niveaux *d*5/2 et *d*3/2 d'environ 400 keV.

Pour le ^{139}La le niveau *d* 5/2 a l'énergie de 166 keV. On peut donc s'attendre à l'existence du niveau *d*3/2 vers 600 keV. La transition β correspondante doit donner $\Delta \mathcal{J} = 2$; oui (transition interdite à forme unique) ce qui peut expliquer qu'elle ne soit pas visible dans le spectre β. Si on prend pour le spin du niveau 950 keV la valeur 5/2 on peut espérer avoir, outre un γ de 780 keV allant au niveau 166 keV, un autre, de même polarité, aboutissant au niveau *d*3/2.

L'ensemble de nos résultats permet de donner un schéma de désintégration pour le ^{139}Ba (*fig.* 6) assez cohérent du point de vue des énergies des rayonnements et de leurs intensités. Par contre les intensités des spectres β que nous avons trouvées sont en désaccord avec celles de Mitchell et Hebb [2]. En plus le résultat de Macklin [6] qui donne 23 % pour l'intensité absolue de γ de 166 keV ne concorde pas avec notre pourcentage de β correspondant.

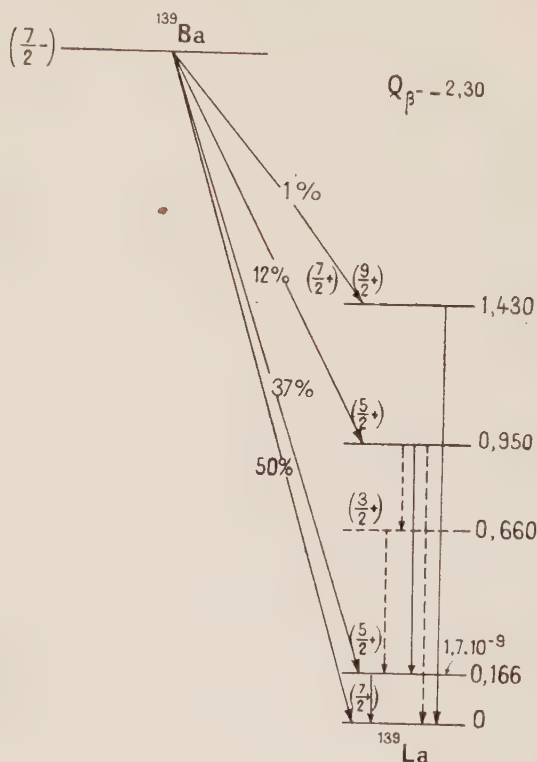


Fig. 6. — Schéma de la désintégration du ^{139}Ba.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance aux nombreuses personnes du Laboratoire de Physique Nucléaire à Orsay, qui ont contribué à la réussite de ce travail et particulièrement à M. le Professeur Frédéric Joliot-Curie qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire. Je voudrais remercier vivement Mme Nadine Marty qui a dirigé mon travail et qui m'a beaucoup aidé par les discussions sur les résultats expérimentaux et leur interprétation.

Je dois beaucoup au Gouvernement Français qui a bien voulu m'accorder une bourse d'études pendant mon séjour en France.

Manuscrit reçu le 22 juillet 1959.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Shepherd (L. R.) et Hill (J. M.), *Nature*, 1948, **162**, 566.
[2] Mitchell (A. C. G.) et Hebb (E.), *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 727.
[3] Nussbaum (R. H.) et van Lieshout (R.), *Physica*, 1954, **20**, 440.
[4] Pruett (C. H.) et Wilkinson (R. G.), *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 1340.
[5] Ketelle (B. H.), Thomas (H.) et Brosi (A. R.), *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 190.
[6] Macklin (R. L.), Lazar (N. H.) et Lyon (W. S.), *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 504.
[7] Gerholm (T. R.) et Waard (H. de), *Physica*, 1955, **21**, 601.
[8] Langevin-Joliot (H.) et Marty (N.), Communication privée.
[9] Vergnes (M.), Thèses présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris (en cours de publication aux *Annales de Physique*).
[10] Mack (J. E.), *Rev. Mod. Physics*, 1950, **22**, 64.
[11] Waard (H. de) et Gerholm (T. R.), *Nucl. Physics*, 1955, **1**, 281.

REVUE DES LIVRES

Rzewuski (J.), **Théorie des champs. I. Partie classique.** (1 vol. relié de 297 p., 17 × 24 cm, édition scientifique.) d'État, Varsovie, 1958 (en langue anglaise).

Cet ouvrage est très complet et d'excellente qualité. Il traite les méthodes analytiques les plus récentes, et s'adresse à des lecteurs ayant de grandes connaissances mathématiques. Le chapitre I comprend la théorie des spineurs et des tenseurs. Le chapitre II, le principe et les applications du calcul des variations à la théorie des champs. Le chapitre III traite de nombreux exemples (tous les types de champs usuellement rencontrés, avec et sans interaction, interactions non locales, théorie non linéaire). Enfin le chapitre IV traite des différents types de fonctions Δ rencontrées en théorie des champs. L'étendue de cet ouvrage, qui ne traite que la théorie classique, et d'un style concis et plutôt résumé, donne une idée de l'importance de ce domaine.

J. Winter.

Dugas (R.), **La théorie physique au sens de Boltzmann et ses prolongements modernes.** (1 vol. de 310 p., 16 × 23 cm, relié, Dunod, Paris, 1959. Prix 3 700 F.)

Une étude très complète des travaux philosophiques et physiques de Boltzmann. Une histoire de sa lutte dramatique avec l'école énergétiste de Helmholtz, qui poussa Boltzmann au suicide, quelques années avant que Planck et Einstein, qu'il avait profondément influencés, ne conduisent à la victoire ses idées « finitistes » et atomistes. Une préface de M. L. de Broglie et des annexes de M. Dugas comparent la situation actuelle en physique théorique avec celle des années voisines de 1900.

J. Winter.

Mercier (A.), **Formalisme analytique et canonique en physique.** Un vol. relié de 222 p., 16 × 23 cm, North-Holland publishing C°, Amsterdam, 1959, prix 20 N F (en langue anglaise).

Exposé extrêmement détaillé des fondements algébriques des méthodes Lagrangiennes et Hamiltoniennes, employées en physique théorique.

J. Winter.

Charlot (G.), Bézier (Mlle D.), Courtot (Mme J.), avec la collaboration de Mlles Convers (M.), Dutruc-Rosset (C.), MM. Saudnier (J.) et Tanaka (N.), **Constantes sélectionnées. Potentiels d'oxydo-réduction.** 1 vol. 20 × 27 cm, 41 pages, édité par les Tables de Constantes et de Données Numériques sous l'égide de la Commission des Données Électrochimiques de la Section de Chimie Analytique de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (Pergamon Press, Paris, 1958, 18 NF).

Les auteurs se sont proposés de « fournir au chimiste un outil de travail commode qui lui permette de trouver rapidement la valeur la meilleure ou la plus vraisemblable du potentiel d'oxydo-réduction normal ou apparent d'un système oxydo-réducteur donné ».

L'ouvrage qui nous est présenté répond parfaitement à ce but et offre un tableau à la fois complet et facile à utiliser. En effet une courte présentation des tables et des conventions (3 pages) permet au lecteur de trouver immédiatement le renseignement cherché. Ces tables évitent au chimiste non seulement une longue bibliographie mais aussi l'examen critique de chaque mémoire. Ce travail a été fait ici pour lui et l'essentiel des données a été reporté dans un tableau (32 pages) où figure la liste des potentiels d'oxydo-réduction concernant chaque élément : tous les éléments, de l'hydrogène à l'uranium et aux transsuraniens, ont été étudiés. Les degrés d'oxydation, l'équation chimique correspondant à l'échange d'électrons considéré, la température, la composition du milieu ainsi que la méthode de détermination de la valeur du potentiel sont précisés d'une façon simple et claire. Chaque valeur numérique est accompagnée d'un renvoi bibliographique : l'ensemble des références classées par année (jusqu'au 1er juillet 1957) et par revue est rassemblé à la fin des tables.

La présentation bilingue (anglais-français) de l'ouvrage facilitera certainement la grande diffusion que méritent ces tables tant par leur clarté que par le sérieux avec lequel ont été critiquées et retenues les valeurs numériques.

Mme J. Badoz-Lambling.

ÉTUDE DES ÉLECTRONS DE CONVERSION ET DES ÉLECTRONS AUGER K ET L DE LA DÉSINTÉGRATION ^{170}Tm — ^{170}Yb

Par Mme P. MARGUIN et M. A. MOUSSA,
Institut de Physique Nucléaire, Lyon.

Résumé. — Les spectres d'électrons de conversion et d'électrons Auger K et L résultant de la décroissance du ^{170}Tm ont été étudiés en utilisant un spectromètre magnétique à double focalisation et des sources minces et uniformes. Les rapports K/L, L/M et $L_I/L_{II}/L_{III}$ ont été déterminés et les intensités des sous-groupes d'électrons Auger K comparées. Une technique de post-accélération des électrons a permis l'étude du spectre Auger L.

Abstract. — The spectra of internal conversion electrons and Auger K and L electrons from radioactive decay of ^{170}Tm have been studied with a iron-free double-focusing spectrometer and uniform thin sources. The ratios K/L, L/M and $L_I/L_{II}/L_{III}$ have been determined and also the intensity ratios of Auger electrons KLX/KLL. The method of postacceleration of electrons permitted study of Auger L electrons.

Introduction. — Le noyau de $^{170}_{69}$Tm, de période 128 jours, se désintègre par émission β^- pour donner le noyau de ^{170}Yb. Les rayonnements de décroissance en ont été étudiés par divers auteurs avec différents spectromètres [1], [2]. Les travaux publiés s'accordent pour indiquer l'existence de deux groupes β^- dont les énergies et les intensités relatives sont :

$$E_{\beta_1} \text{ max.} = 970 \text{ keV} \pm 2 \text{ keV} \quad 78 \%$$

$$E_{\beta_2} \text{ max.} = 886 \text{ keV} \pm 9 \text{ keV} \quad 22 \%.$$

La composante β_1^- conduit au niveau fondamental de ^{170}Yb. La composante β_2^- conduit au

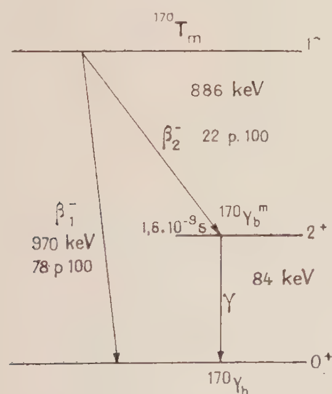


Fig. 1. — Schéma de désintégration du ^{170}Tm.

niveau métastable de ^{170}Yb^m (période 1,6.10^{-9} s) et est suivie de l'émission d'un γ de 84 keV. La nature de cette transition γ est celle d'un quadrupôle électrique E_2. Le schéma de désintégration admis est reproduit figure 1.

Le spectre de conversion interne de ^{170}Yb a été enregistré photographiquement par Mihelich et Church [3] avec un spectromètre à aimant permanent focalisant à 180° et des sources de thulium épaisses (1 mg/cm²). Graham, Wolfson et Bell [1] ont utilisé, pour cette même étude, l'enregistrement au compteur G. M. avec un spectromètre à lentilles de pouvoir séparateur médiocre (1,57 %). Enfin Gray [4] a étudié avec un spectromètre à double focalisation, en l'enregistrant au compteur G. M., le spectre de conversion et les électrons Auger K de ^{170}Yb, sans préciser ni l'épaisseur de la source ni le pouvoir séparateur du spectromètre.

Notre but a été, d'une part de préciser les spectres de conversion interne et d'électrons Auger K en améliorant nettement les conditions expérimentales par l'emploi de sources minces et uniformes et l'utilisation de l'excellent pouvoir séparateur du spectromètre à double focalisation sans fer installé à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon [5], d'autre part d'explorer le spectre Auger L avec une fenêtre de compteur assez mince employée en conjonction avec la postaccélération des électrons suivant une technique mise au point au laboratoire [6],

Préparation des sources. — La réaction de formation du ^{170}Tm est ^{169}Tm(n, γ)^{170}Tm. De l'oxyde de thulium Tm_2O_3 spectroscopiquement pur, irradié pendant une durée de 1 698 heures dans un flux de neutrons 1,9.10^{12} n/cm²/sec, présentait une activité de 7 curies par gramme d'élément. Les sources minces et uniformes nécessaires à nos études de spectrométrie à basse énergie doivent obligatoirement être obtenues par vaporisation thermique dans le vide. Pour cela, l'oxyde de thulium est transformé en chlorure par addition

d'acide chlorhydrique. On prélève un volume de solution correspondant environ à 20 mg de chlorure de thulium, que l'on dépose dans une gouttière de tantale destinée à servir d'évaporateur et on sèche à l'air. Par chauffage direct dans le vide, ce chlorure hexahydraté donnerait naissance à un oxychlorure non volatil. La préparation du chlorure de thulium anhydre s'effectue en chauffant le sel dans un courant de gaz chlorhydrique sec, à pression normale suivant les indications données par Kleinheksel et Kremers [7]. Le dispositif expérimental est reproduit (*fig.* 2). Le gaz chlorhydrique

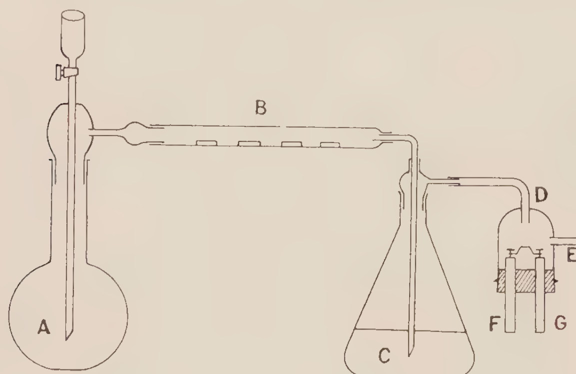


Fig. 2. — Dispositif de déshydratation du chlorure de thulium.

est produit dans le ballon A en faisant tomber de l'acide sulfurique pur sur du chlorure de potassium pur. Il est important d'employer des produits purs (R. P.) pour ne pas introduire d'impuretés dans le produit final. La colonne B contient des bâtonnets d'anhydride phosphorique P_2O_5 destinés à dessécher le gaz chlorhydrique produit. La dessiccation s'achève sur SO_4H_2 dans le barboteur C qui sert également à régler le débit du gaz. Le gaz est ensuite dirigé sur la cloche D et s'échappe vers l'extérieur en E. La gouttière de tantale est serrée sur deux grosses pièces de cuivre F et G traversant le bouchon de la cloche pour amener le courant chauffant la gouttière. Les cinq premières molécules d'eau sont enlevées vers 100° et la dernière vers 200°. Pendant les premiers étages de déshydratation, le sel a tendance à fondre si la température s'élève trop rapidement. Le principe de la mesure de la température de la gouttière est l'étude de la variation de sa résistance au cours de la déshydratation. L'opération conduite lentement dure un peu plus de 10 heures. Le produit obtenu ne présente pas la couleur vert pâle du chlorure de thulium anhydre mais a l'aspect de cristaux gris noir. Ceci est dû probablement à la présence d'une certaine proportion d'oxychlorure sans inconvénient pour la suite des opérations puisqu'il n'est pas volatil. Un procédé de préparation du chlorure anhydre un peu différent [8], dont nous avons eu connaissance après la fin de ces travaux, signale les difficultés de l'opération et indique un rendement de 70 à 90 %. Le rendement que nous avons obtenu est sûrement plus faible, mais ceci n'était pas gênant.

La gouttière de tantale contenant du chlorure anhydre est portée dans la cloche servant aux évaporations thermiques dans le vide. Le chlorure de thulium évaporé a été recueilli sur des films de formvar dont la masse superficielle est approximativement 40 μg/cm², recouverts de la couche d'aluminium minimum nécessaire à les rendre conducteurs (environ 5 μg/cm²). Les films de formvar sont placés à environ 1 cm de l'évaporateur, distance suffisante pour obtenir un dépôt uniforme. L'emplacement de la source est délimité par un cache permettant d'avoir des sources de longueur 20 mm et de largeur 2 ou 4 mm. La température d'évaporation déterminée par un étalonnage de la gouttière au pyromètre optique est environ 1 000 °C. Parmi les sources préparées, nous avons retenu les suivantes :

Source (a), largeur 4 mm, activité 3 μC environ lors de sa fabrication ; source (b), largeur 2 mm, activité 0,2 μC au même moment. Leur épaisseur est donc, compte tenu de l'activité spécifique du produit initial, de l'ordre de 1 μg/cm² et 0,2 μg/cm², en négligeant les impuretés.

Réglages du spectromètre. — Les diaphragmes limitant le faisceau sont réglés de manière à assurer le meilleur compromis entre le facteur de transmission et le pouvoir séparateur pour une largeur de source donnée [5]. L'ouverture de la fente du compteur est égale à la largeur de la source. Dans ces conditions, pour la source (a) le facteur de transmission est 9.10^{-3} et le pouvoir séparateur théorique $\Delta(B\rho)/B\rho = 6{,}2.10^{-3}$. Pour la source (b), le facteur de transmission est $6{,}2.10^{-3}$ et le pouvoir séparateur théorique $\Delta(B\rho)/B\rho = 3{,}1.10^{-3}$. La source (b) a été réservée à l'étude de la raie de conversion L et à sa décomposition dans les raies L_{I}, L_{II}, L_{III}.

Dans l'étude des électrons de conversion et des électrons Auger K, le compteur était obturé par une fenêtre de formvar aluminé de 48 μg/cm² déposé sur cadre de néoprène. Le « cut off » de cette fenêtre est 3 keV. Il est suffisamment bas pour permettre sans correction d'absorption toute l'étude indiquée. Pour l'étude des électrons Auger L, le compteur était obturé par une fenêtre de formvar aluminé de 10 μg/cm² déposé sur une grille de lektromesh transparente à 50 %. Son cut off est de 1,6 keV. La figure 3 donne le facteur de correction due à la fenêtre. Cette courbe a été obtenue par l'étude du spectre du ^{35}S avec et sans accélération. Compte tenu de la précision des mesures, ce facteur de correction est pratiquement égal à 1 au-dessus

de 5 keV. Aux électrons d'énergie inférieure, nous avons appliqué une postaccélération de 1 500 volts. Nous évitons ainsi les corrections de fenêtre entre 5 keV et 3,4 keV. Au-dessous de 3,4 keV,

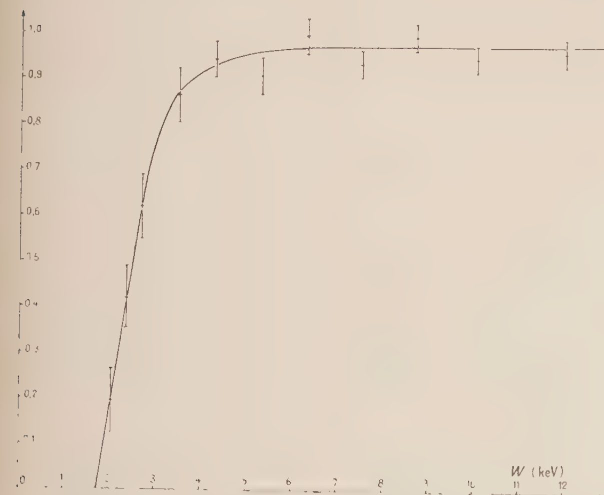


Fig. 3. — Courbe de transmission de la fenêtre mince sur lektromesh.

nous appliquons les corrections de fenêtre correspondantes.

Le spectromètre est étalonné en énergie au moyen des raies de conversion du thorium $B + C$. Le rapport mesuré est $B\rho/i = 11{,}7$ gauss-cm/mA, où i désigne le courant dans les bobines.

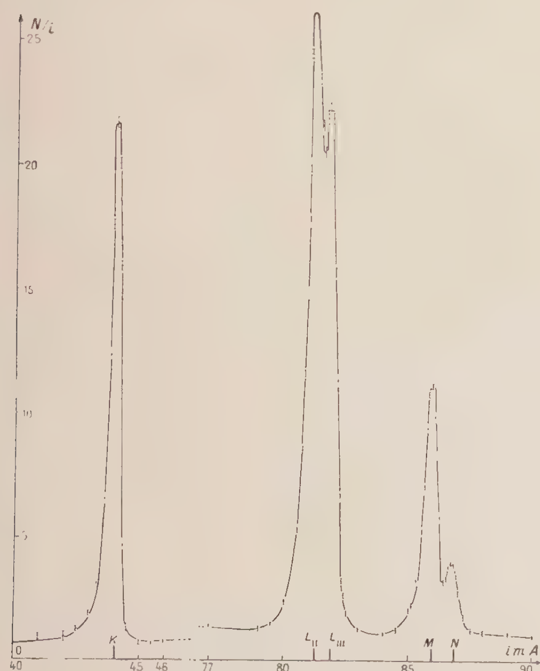


Fig. 4. — Raies de conversion K, L, M et N de ^{170}Yb. Source (a).

A. **Étude des électrons de conversion.** — 1. Résultats expérimentaux. — Les raies de conversion ont été étudiées avec la source (a). La figure 4 donne le spectre observé. Les raies de conversion K, L et $M + N$ sont bien résolues. Les raies M et N sont aisément décomposables. Nous avons essayé, en utilisant la source (b), de séparer les trois raies qui composent la raie L. La figure 5

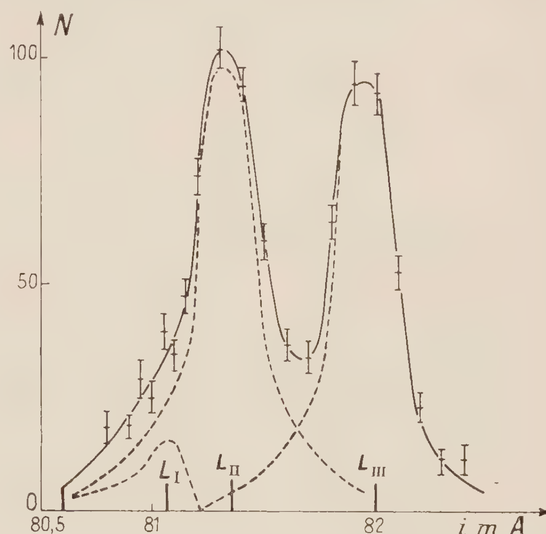


Fig. 5. — Raies L de conversion. Source (b).

donne le résultat des comptages. Nous avons pu effectuer une décomposition graphique dans les raies L_{I}, L_{II}, L_{III}. La raie L_{I} inobservable est obtenue comme différence entre le profil réel total et les profils admis pour L_{II} et L_{III}. Les positions théoriques des raies L_{I}, L_{II}, L_{III} sont indiquées sur le graphique. La mesure des aires des divers profils de raies sur les graphiques où N/i est porté en fonction de i a fourni les divers rapports portés dans le tableau I (voir p. 26), où ils sont comparés aux résultats expérimentaux d'autres auteurs.

2. Calcul théorique des rapports K/L, $L_{I}/L_{II}/L_{III}$, $K/L + M$ et L/M. — Le schéma de désintégration du ^{170}Tm est bien établi et la transition γ est du type quadrupôle électrique E_2. Les tables de Rose [9] donnent pour $Z = 70$ les valeurs du coefficient de conversion α_2 dans les différentes couches en fonction de l'énergie de la transition k en unités relativistes. Pour le ^{170}Tm, $k = 84/511$. Les courbes représentant les variations de log α_2 en fonction de log k ont une courbure peu accentuée. Par interpolation graphique, nous avons déterminé les coefficients de conversion théorique dans les différentes couches. Les rapports que nous en avons déduits sont portés dans le tableau II (voir p. 26).

TABLEAU I

Rapport d'intensité	Mihelich et Church [3]	Graham Wolfson et Bell [1]	Gray [4]	Présent travail
$\frac{K}{L}$	0,16	0,36 ± 0,04	0,32 ± 0,03	0,369 ± 0,005
$\frac{K}{L+M}$	0,11	0,28 ± 0,03	0,26 ± 0,03	0,302 ± 0,005
$\frac{L}{M}$	2,76	3,6 ± 0,05	4,3 ± 0,05	4,52 ± 0,09
$L_I/L_{II}/L_{III}$	0,1/0,83/1,00	non séparé	$L_{II} > L_{III}$	0,06 ± 0,03/ 1,06 ± 0,11/1,00

TABLEAU II

K/L	$K/L+M$	L/M	$L_I/L_{II}/L_{III}$
0,35	0,24	2,16	0,08/0,99/1,00

3. Discussion. — La comparaison des tableaux I et II montre que nos résultats pour les rapports K/L et $L_I/L_{II}/L_{III}$ sont en bon accord avec ceux du calcul théorique. Quant aux rapports $K/L+M$ et L/M, les valeurs obtenues par nous sont sensiblement supérieures aux valeurs théoriques et aux valeurs données par les autres auteurs. Le calcul des valeurs théoriques des coefficients de conversion dans la couche M ne tient pas compte des dimensions finies du noyau. Ce fait peut sans doute expliquer l'écart constaté avec nos résultats expérimentaux. Par rapport aux autres auteurs, les conditions expérimentales de nos mesures présentent une amélioration d'où nos résultats un peu différents et plus précis.

B. **Étude des électrons Auger *K*.** — Cette étude a été effectuée avec la source (a). La figure 6 représente les groupes *KLL* et *KLX*. Le groupe *KXY* était trop faible pour être décelable étant donnée la présence du spectre continu. Les deux groupes *KLL* et *KLX* sont parfaitement séparés.

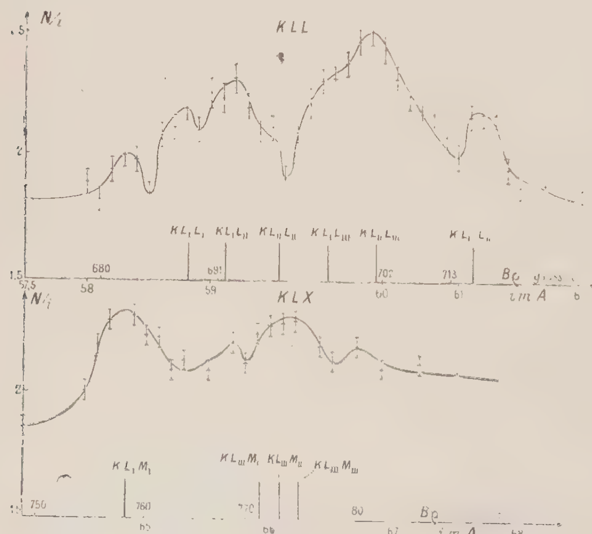


Fig. 6. — Groupes Auger *KLL* et *KLX*. Source (a).

1. Structure du groupe Auger *K*. — A l'intérieur du groupe *KLL*, on distingue sept lignes bien résolues. La théorie du couplage intermédiaire [10] qui pourrait s'appliquer à $Z = 70$ prévoit la possibilité de neuf raies Auger *KLL*. Nous avons donc essayé d'identifier les sept pics comme raies Auger *KLL* de ^{170}Yb en comparant les énergies calculées des neuf raies attendues aux énergies des raies expérimentales. Le résultat du calcul est donné dans le tableau III qui indique également les raies les moins intenses, résultat qualitatif théorique. La raie dont l'énergie est la plus basse correspond évidemment à $KL_I\, L_I(^1S_0)$. Son énergie de 40,08 keV est celle du deuxième pic. Il est donc impossible de considérer le premier pic comme une raie Auger *KLL* de ^{170}Yb. Les positions des cinq raies les plus intenses auxquelles s'ajoute la raie $KL_{II}\, L_{II}$ $(^1S_0)$ plus faible sont indiquées sur la figure 6. Elles correspondent bien aux pics expérimentaux, ce qui écarte l'hypothèse d'un décalage en énergie du grouper Auger *KLL* dans son ensemble. La présence de la septième raie observée, d'énergie 39,53 keV n'est pas accidentelle. Avec deux autres sources d'épaisseur différente, de même largeur, le spectre Auger *KLL* s'est trouvé reproductible. La raie discutée pourrait être une raie de conversion d'une transition de 97 keV d'un erbium non encore étudié et qui se trouverait présent à titre d'impureté dans l'oxyde de thulium et aurait été irradié en même temps que lui. Cette hypothèse paraît assez improbable car l'oxyde Tm_2O_3 irradié était fourni par Johnson Mattey dans la qualité « spectroscopiquement pur ». Plus probablement, cette raie pourrait être la raie $KL_{II}\, L_{III}$ de ^{170}Er dont l'énergie théorique est 39,54 keV. Certains auteurs dont Graham, Wolfson et Bell [1] ont signalé la possibilité de décroissance du ^{170}Tm vers ^{170}Er par capture *K* dans une proportion qui pourrait atteindre 0,30 %.

TABLEAU III

TRANSITION	$KL_I L_I$ ($^1S_0$)	$KL_I L_{II}$ ($^1P_1$)	$KL_I L_{III}$ ($^3P_0$)	$KL_{II} L_{II}$ ($^1S_0$)	$KL_I L_{III}$ ($^3P_1$)	$KL_I L_{III}$ ($^3P_2$)	$KL_{II} L_{III}$ ($^1D_2$)	$KL_{III} L_{III}$ ($^3P_0$)	$KL_{III} L_{III}$ ($^3P_2$)
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Énergie (keV) théorique	40,08	40,60	40,64	41,05	41,60	41,68	42,10	43,10	43,15
$B\rho$ (g - cm)	688,20	692,86	693,21	696,75	701,65	702,35	706,00	714,65	715,08
Intensité			faible	faible		faible		faible	

TABLEAU IV

TRANSITION	$KL_I L_I$	$KL_I L_{II}$	$KL_I L_{III}$	$KL_{II} L_{II}$	$KL_{II} L_{III}$	$KL_{III} L_{III}$
—	—	—	—	—	—	—
Énergie (keV)	40,13	40,47	41,57	40,97	42,08	43,11
$B\rho$ (g - cm)	688,67	691,62	701,36	696,13	705,78	714,76

Le rapport des aires situées au-dessous de la raie envisagée et de la raie $KL_{II}\,L_{III}$ de ^{170}Yb est environ 1/13. Compte tenu du coefficient de conversion interne et du rapport $K/L + M$, on peut attendre environ 0,2 vacance K dans le ^{170}Yb pour une transition de 84 keV. Il y a 22 % des transitions aboutissant au niveau de 84 keV donc au total pour 100 désintégrations, il y a environ 4,4 vacances K du ^{170}Yb ce qui conduit à admettre 0,34 vacance K de ^{170}Er. La capture K aurait lieu dans 0,34 % des cas. C'est l'ordre de grandeur indiqué et l'hypothèse d'identification de la raie d'énergie 39,53 keV comme raie $KL_{II}\,L_{III}$ de ^{170}Er est la plus vraisemblable. Toutefois, pour affirmer avec certitude la décroissance du ^{170}Tm vers ^{170}Er par capture K, il serait nécessaire de mettre en évidence tout le spectre Auger KLL de ^{170}Er après avoir purifié l'oxyde de thulium initial dans un échangeur d'ions. Le travail actuel ne permet pas de conclure car l'activité spécifique du produit est insuffisante pour espérer trouver d'autres raies déterminantes.

La position expérimentale des raies est assez imprécise étant donné que les raies ne sont pas complètement séparées et sont difficilement séparables par suite des faibles taux de comptage. C'est pourquoi nous ne donnerons pas un tableau de valeurs expérimentales des énergies des diverses raies. Nous avons préféré indiquer sur la figure 6 les positions théoriques des raies les plus intenses correspondant à un couplage intermédiaire. Calculons d'autre part, les énergies des six raies prévues par un couplage j-j d'après la relation $E_{KL_pL_q} = E_K^Z - E_{L_p}^Z - E_{L_q}^{Z+\Delta Z}$ où ΔZ est l'incrément de charge introduit par Bergström et Hill [11]. Nous prenons $\Delta Z = 0{,}5$ pour L_I et $\Delta Z = 1$ pour L_{II} et L_{III}. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV. Les valeurs des énergies de ce tableau paraissent être aussi utilisables que celles du tableau III. L'étude actuelle ne permet pas de choisir entre les deux types de couplage. Pour atteindre ce résultat, il faudrait disposer de sources d'activité spécifique au moins dix fois plus fortes qui pourraient être plus minces et plus étroites, ce qui pourrait être obtenu en faisant irradier de l'oxyde de thulium dans un flux de neutrons dix fois plus intense.

L'intensité du grouper Auger KLX est trop faible pour qu'on s'attende à en obtenir autre chose qu'une indication de pics correspondant à plusieurs lignes non résolues. On peut identifier le premier pic comme correspondant aux raies $KL_I\,M_I$ et $KL_I\,M_{III}$ dont les énergies théoriques sont respectivement 48,32 keV et 48,79 keV, le troisième pic correspondant aux raies $KL_{III}\,M_I$, $KL_{III}\,M_{II}$ et $KL_{III}\,M_{III}$ dont les énergies théoriques sont respectivement 49,87 keV, 50,10 keV et 50,33 keV. Ce sont les groupes de raies les plus intenses aussi bien d'après les résultats théoriques de Pincherle que ceux de Burhop.

2. Intensité relative des groupes KLL et KLX. Rendement de fluorescence K. — L'intensité relative des deux groupes d'électrons Auger KLL et KLX, déterminée par le rapport des aires situées au-dessous des deux courbes donnant N/i en fonction de i (fond continu déduit) est $KLX/KLL = 0{,}49 \pm 0{,}04$. La valeur obtenue est à comparer à la valeur expérimentale de Gray [4] $KLX/KLL = 0{,}64 \pm 0{,}05$ et aux valeurs théoriques :

de Pincherle [12] $KLX/KLL = 0{,}71$ (quel que soit Z) ;

de Asaad et Burhop [10] $KLM/KLL = 0{,}45$ (pour $Z = 80$).

Le rendement Auger K est mesuré par le rapport des intensités des groupes Auger K et de la raie K de conversion. Ce rapport est $a_K = 0{,}064 \pm 0{,}005$.

TABLEAU V

Transition	$L_{III}\ M_{III}\ M_{IV}$	$L_{III}\ M_{III}\ M_V$	$L_{III}\ M_{IV}\ M_{IV}$	$L_{III}\ M_{IV}\ M_V$	$L_{II}\ M_{IV}\ M_{IV}$	$L_{II}\ M_{IV}\ M_V$
Énergie (keV)	5,348	5,397	5,724	5,773	6,760	6,809
$B\rho$ (g - cm)	247,23	248,37	255,84	256,93	278,16	279,17

L'erreur 0,005 englobe l'erreur statistique et une erreur systématique due au fait que l'on déduit un peu arbitrairement le fond continu β et que l'on néglige le groupe KXY. Il en résulte pour le rendement de fluorescence la valeur

$$\varpi_K = 0,936 \pm 0,005.$$

Ce résultat est en bon accord avec celui de Gray. Il donne un point qui se place bien sur la courbe ϖ_K en fonction de Z déterminée par Laberrigue-Frolow et Radvanyi [13].

3. Conclusions. — L'état actuel de l'expérimentation ne permet pas de vérifier la théorie développée par Asaad et Burhop relativement au nombre et aux énergies des raies KLL. Le calcul de ces énergies peut être fait avec une bonne précision par la relation de Bergström et Hill : $E_{KL_pL_q} = E_K^Z - E_{L_p}^Z - E_{L_q}^{Z+\Delta Z}$ en prenant $\Delta Z = 0,5$ quand L_q est L_I et $\Delta Z = 1$ quand L_q est L_{II} ou L_{III}.

La prévision théorique de Pincherle est que le rapport KLX/KLL est indépendant de Z, et égal à 0,710. La valeur expérimentale que nous avons trouvée est nettement inférieure. Asaad et Burhop ont calculé le rapport KLM/KLL pour quelques valeurs de Z. Ce rapport croît avec Z. Il serait intéressant d'étendre ces calculs aux transitions KLN et KLO pour obtenir le rapport KLX/KLL théorique.

C. **Étude des électrons Auger L.** — Cette étude a été effectuée avec la source (a). La figure 7 représente le groupe Auger L corrigé de l'absorption de la fenêtre du compteur. Une partie de ce spectre est obtenue en appliquant aux électrons une post-accélération de 1 500 volts.

1. Structure du groupe Auger L. — On constate sur le spectre une queue vers les basses énergies due à l'absorption dans l'épaisseur de la source. Sur l'étendue du groupe, le fond β n'est jamais atteint, ce qui indique la présence continue de raies de toutes intensités. En dessous du groupe Auger L s'amorce une remontée due aux électrons Auger M et Coster-Kronig. Dans le groupe Auger L trois pics sont visibles que nous avons essayé d'identifier en tenant compte du fait que les vacances L les plus nombreuses sont localisées dans les sous-couches L_{II} et L_{III}. Nous portons dans le tableau V les transitions les plus probables avec leurs énergies calculées d'après la relation

$$E_{L_pXY} = E_{L_p}^Z - E_X^Z - E_Y^{Z+1}.$$

Chaque pic correspondrait à deux raies principales. Nous ne pouvons pas conclure qu'il n'y a pas de raies $L_I\ MM$ puisqu'elles s'étendraient de 5,598 keV à 7,316 keV donc peuvent bien se trouver dans le groupe avec une faible intensité. Le nombre de vacances primaires L_I est d'ailleurs faible.

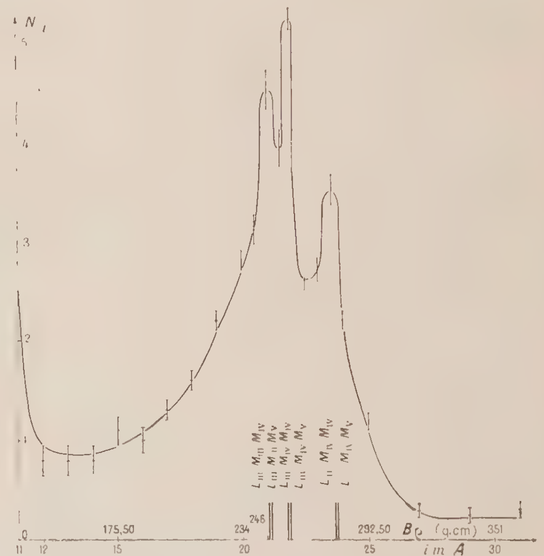


Fig. 7. — Groupe Auger L corrigé de l'absorption de la fenêtre. Source (a).

2. Rendement de fluorescence L. — Le rapport ρ des aires situées au-dessous du groupe Auger L et des raies de conversion L permet de déterminer le coefficient moyen de fluorescence L soit ϖ_L. Les comptages du groupe Auger L et des raies de conversion L ont été faits dans les mêmes conditions pour éviter tout calcul de normalisation.

Le nombre d'électrons Auger L est donné par $a_L(n_L + l)$ où l désigne le nombre de vacances primaires L, a_L le rendement Auger L et n_L le nombre de vacances L créées par des électrons qui ont quitté la couche L pour remplir les vacances K. Une vacance K peut être remplie par un électron L soit par une transition radiative $K\alpha = KL_{II}, L_{III}$ soit par une transition Auger KLL ou KLX. Le nombre d'électrons de conversion L est l donc

$$\rho = a_L(n_L + l)/l \quad \text{d'où} \quad a_L = \rho l/(n_L + l).$$

Nous faisons le calcul de $A = \dfrac{l}{(n_L + l)}$ à partir

d'une vacance primaire K. Dans ces conditions $l = L/K$ et

$$n_L = 2(1 - \varpi_K)\, a_1 + (1 - \varpi_K)\, a_2 + \varpi_K\, a$$

où L, K et ϖ_K sont les notations précédemment admises et où :

a_1 = rapport du nombre d'électrons Auger KLL au nombre total d'électrons Auger K ;

a_2 = rapport du nombre d'électrons Auger KLX au nombre total d'électrons Auger K ;

a = rapport du nombre de quanta $K\alpha$ au nombre total de quanta K

a_1, a_2, l et ϖ_K sont fournis par nos mesures soit :

$$a_1 = 0{,}67\ ;\ a_2 = 0{,}33\ ;\ l = 2{,}86\ ;\ \varpi_K = 0{,}94.$$

et a est pris égal à 0,75 d'après les renseignements fournis par Compton et Allison [14]. Dans ces conditions $A = 2{,}86/3{,}67 = 0{,}77$. ρ est mesuré avec une assez grande incertitude provenant du pied considérable du groupe Auger L du côté des basses énergies. Sa valeur minimum possible, compte tenu des erreurs statistiques, est 1,18. La valeur minimum de a_L qui en résulte est $a_L = 0{,}92$ d'où la valeur maximum $\varpi_L = 0{,}08$. La valeur maximum de ρ est 1,52. Elle conduit à une valeur de a_L légèrement supérieure à 1 donc inacceptable.

En résumé, nous pouvons conclure de nos mesures $0 < \varpi_L \leqslant 0{,}08$. Cette valeur peut difficilement être comparée à celles obtenues par d'autres méthodes. En effet, le coefficient ϖ_L varie suivant le mode d'excitation : bombardement électronique, effet photoélectrique externe ou conversion interne. Il semble bien néanmoins que la valeur de ϖ_L obtenue soit trop faible et que nous ayons englobé dans le groupe Auger L des électrons qui n'y appartiennent pas. Par suite de la faible activité spécifique, il est évidemment difficile de distinguer, aux environs de $B\rho = 180$ gauss-cm, les parts respectives à attribuer au pied du groupe Auger L et au fond β, certainement déformé par l'épaisseur de la source, pourtant très faible.

On peut penser que les rendements de fluorescence correspondant à chaque niveau ϖ_{L_I}, $\varpi_{L_{II}}$ et $\varpi_{L_{III}}$ ne dépendent pas du mode d'excitation mais d'une part nos spectres sont trop imprécis pour que l'on puisse songer à leurs calculs, d'autre part ces rendements font intervenir les passages Coster-Kronig sur lesquels nous ne possédons pas de renseignements. Le ^{170}Tm est un cas particulièrement défavorable pour l'étude des transitions Coster-Kronig puisque le nombre des vacances primaires L_1 est faible.

Manuscrit reçu le 15 juillet 1959.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Graham (R. L.), Wolfson (J. L.) et Bell (P. R.), *Canad. J. Phys.*, 1952, **30**, 459.
[2] Pohm (A. V.), Lewis (W. E.), Talboy (J. H.) et Jensen (E. N.), *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 1523.
[3] Mihelich (J. W.) et Church (E. L.), *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 690.
[4] Gray (P.), *Phys. Rev.*, 1956, **101**, 1306.
[5] Moussa (A.) et Bellicard (J. B.), *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 85 A.
[6] Juillard (A.) et Moussa (A.), *J. Physique Rad.*, 1958, **19**, 94.
[7] Kleinheksel (J. H.) et Kremers (H. C.), *J. Amer. Chim. Soc.*, 1928, **50**, 959.
[8] Jensen (B. S.), *Nucl. Instr. Nederl.*, 1957, **1**, n° 6, 323.
[9] Rose (M. E.), Internal Conversion Coefficients, 1958, (North Holland Publishing Company, Amsterdam).
[10] Asaad (W. N.) et Burhop (E. H. S.), *Proc. Phys. Soc.*, London, 1958, **71**, n° 3, 369.
[11] Bergstrom (I.) et Hill (R. D.), *Ark. Fys.*, 1954, **8**, n° 2, 21.
[12] Pincherle (L.), *Nuovo Cimento*, 1935, **12**, 81.
[13] Laberrigue-Frolow (J.) et Radvanyi (P.), *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 944.
[14] Compton (A. H.) et Allison (S. K.), X-rays in Theory and Experiment (D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1935), second edition p. 638.

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET STRUCTURE MOLÉCULAIRE

Par Harald H. NIELSEN,

Department of Physics and Astronomy, The Ohio State University, Columbus, U. S. A.

Résumé. — Même pour les molécules qui n'ont pas de moment électrique permanent, le spectre infrarouge présentera des bandes de rotation si leurs vibrations induisent un moment électrique. Dans le cas des molécules à symétrie axiale, les moments peuvent être suivant l'axe, et donner naissance aux bandes dites « parallèles », ou perpendiculaires à cet axe, et donner les bandes « perpendiculaires ». Si ces bandes sont assez complètement résolues, leur étude permet de calculer les moments d'inertie principaux, et, par suite, fournit beaucoup de renseignements sur la forme et les dimensions des molécules.

Abstract. — Even if a molecule has no permanent electric moment, its infra-red spectrum contains rotation bands if the vibrations of the molecule induces an electric moment. In the case of axially symetrical molecules, the induced moment can be parallel to the axis, and give rise to " parallel " bands, or perpendicular to the axis, and give rise to perpendicular bands. If these bands can be resolved, their analysis permits computing the two different moments of inertia, and obtaining a considerable amount of informations concerning the size and the shape of the molecule.

I. Introduction. — L'interprétation des spectres de bande infrarouges des molécules polyatomiques est l'un des moyens capables de nous fournir des renseignements sur les constantes caractéristiques d'une molécule et sur sa structure, c'est-à-dire ses dimensions et sa forme. Les spectres infrarouges sont, dans l'ensemble, de deux sortes : ceux du proche infrarouge qui s'étendent de 1 μ à, disons, 20 μ, et ceux de l'infrarouge lointain, qui commencent en gros vers 20 μ et s'étendent sans limite vers les longueurs d'onde supérieures. Les spectres des micro-ondes courtes appartiennent à cette dernière catégorie, dont ils constituent l'extrémité de grande longueur d'onde, ou de basse fréquence. Les deux techniques de la spectroscopie infrarouge et des microondes sont maintenant si développées que les deux domaines arrivent à se recouvrir.

En général, les spectres de l'infrarouge lointain et des microondes sont caractéristiques des molécules, lorsqu'elles exécutent des rotations, et non des vibrations. Il faut qu'une molécule possède un moment électrique permanent pour avoir un spectre de rotation pure : c'est le cas, par exemple des molécules comme HCl, H_2O, NH_3, CH_3Cl, etc..., qui montrent des spectres de rotation pure dans l'infrarouge lointain. Au contraire, les molécules comme H_2, CO_2, CH_4 etc... n'ont pas de moment électrique permanent, et, par suite, aucun spectre de rotation. Les positions des raies de rotation pure dans son spectre sont intimement liées à la forme et aux dimensions de la molécule.

Les déplacements des raies correspondant à de grands nombres quantiques de rotation, à partir de leurs positions prévues dans l'hypothèse d'une molécule rigide, fournissent également certains renseignements sur les forces de liaison entre les atomes. Si la molécule est asymétrique, c'est-à-dire si elle n'a pas deux de ses moments d'inertie principaux égaux, les bandes auront une structure extrêmement compliquée. Cependant, avec un pouvoir de résolution spectral suffisant, l'analyse des données permettra de déterminer les trois moments d'inertie principaux et, dans bien des cas, les dimensions et la forme de la molécule. Le moment électrique permanent d'une molécule à symétrie axiale est toujours dirigé suivant l'axe de symétrie, c'est-à-dire suivant l'axe d'inertie unique. L'interprétation du spectre de rotation de ces molécules ne permet de calculer qu'un seul moment d'inertie (valeur commune des deux moments principaux égaux).

Le spectre infrarouge proche provient des rotations d'une molécule qui oscille en même temps suivant l'un de ses modes fondamentaux, ou suivant l'une de leurs fréquences de combinaison. Le spectre présentera une bande si la vibration crée un moment électrique non nul. Comme l'oscillation d'une molécule ne crée pas toujours de moment électrique, on ne peut, pour beaucoup d'entre elles, observer toutes les vibrations fondamentales. Il y aura alors $3N - 6$ fréquences de vibration fondamentales (dont certaines peuvent être dégénérées) si la molécule contient N atomes. Chaque fréquence fondamentale est liée à une constante de force associée à la vibration normale correspondante, pour laquelle $\omega = (1/2\pi c)(K/\mu)^{1/2}$ ou K est la constante de force, et μ est appelé la « masse réduite ». Cette masse réduite, pour une fréquence normale donnée, peut être calculée en fonction des masses atomiques (et, en certains cas, des moments d'inertie). De sorte que les constantes de force K peuvent être reliées aux constantes de force inter-

atomiques si l'on connaît un nombre suffisant de bandes ; dans le cas contraire, on doit introduire des hypothèses simplificatrices.

Dans les molécules asymétriques comme CH_2O, les vibrations induisent des moments électriques parallèles à chacun des trois axes principaux d'inertie ; dans les molécules comme H_2O, elles en induisent seulement suivant deux des axes principaux.

Chaque type de vibration produit un type différent de bande, et à chaque type de bande correspondent des relations différentes où interviennent les moments d'inertie. Dans le cas des molécules à symétrie axiale, auquel nous nous attacherons principalement, les oscillations sont essentiellement de deux sortes : celles qui induisent des moments électriques parallèles à l'axe de symétrie (donnant naissance aux bandes dites « parallèles »), et celles qui induisent des moments électriques perpendiculaires à cet axe (donnant naissance aux bandes dites « perpendiculaires »). Celles de la seconde sorte sont dites « doublement dégénérées ».

Une bande parallèle, outre les renseignements qu'elle donne sur les constantes de force, en fournit aussi sur la valeur des deux moments d'inertie égaux. Nous montrerons ici qu'une bande de rotation pure d'une molécule à symétrie axiale est un exemple de bande parallèle dégénérée.

Une bande perpendiculaire, en plus des renseignements sur les constantes de force, en fournit aussi sur le rapport du moment d'inertie unique aux deux moments égaux, et aussi, si on a obtenu une résolution spectrale suffisante, sur la grandeur des deux moments d'inertie égaux. Nous étudierons ces types de bandes de façon plus détaillée dans la seconde partie.

II. **Les bandes infrarouges des molécules à symétrie axiale.** — A. *Bandes du type parallèle.* — On obtient une bande de type parallèle quand la vibration induit un moment électrique parallèle à l'axe de symétrie. Les règles de sélection pour les nombres quantiques de rotation J et K, où J est le nombre quantique de moment angulaire total et K le nombre quantique relatif au moment angulaire suivant l'axe de symétrie de la molécule, correspondent à $\Delta J = 0, \pm 1 \quad \Delta K = 0$, ce qui conduit aux raies suivantes dans la branche Q du spectre :

$$\nu = \nu_v + J(J+1)(B' - B'') + K^2[(C' - C'') - (B' - B'')]$$

et, dans les branches P et R

$$\nu = \nu_v + J(B' + B'') + J^2(B' - B'') + K^2[(C' - C'') - (B' - B'')],$$

si l'on néglige les termes de distorsion centrifuge, qui sont petits. Dans ces équations, $K \leqslant J$, $B = h/8\pi^2 cI_{xx}$ et $C = h/8\pi^2 cI_{zz}$, I_{zz} étant le moment d'inertie unique. B' et C' sont les valeurs de B et C dans l'état final de vibration, B'' et C'' celles dans l'état normal de vibration.

On peut considérer la bande parallèle comme faite d'une série de sous-bandes, une pour chaque valeur de K, ce que montre la figure 1, où B'' et B',

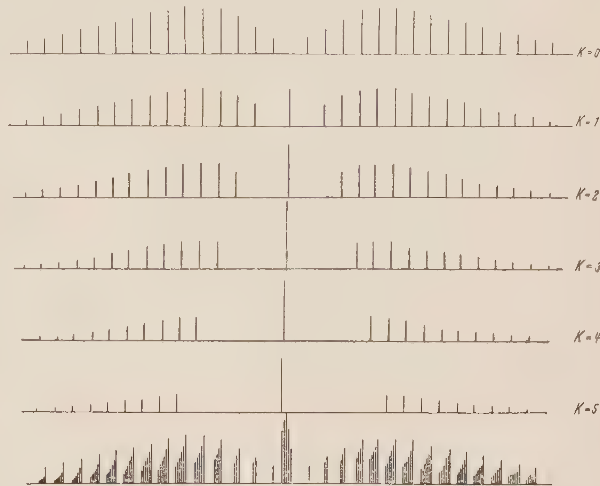


Fig. 1. — Sous-bandes constituant la structure d'une bande « parallèle » dans le spectre d'une molécule à symétrie axiale.

ainsi que C'' et C' dans les équations (1) et (2) ont été choisis, respectivement, légèrement différents l'un de l'autre. La bande composée fournie par le spectrographe est donnée au bas de la figure. La structure « K » indiquée sur la figure 1 est très serrée, et a rarement pu être résolue expérimentalement. Un exemple, où cette résolution a été obtenue, est donné par la bande ν_2 du spectre de PH_3, où une forte interaction avec ν_4 produit d'assez grandes variations de B' et C'. La figure 2 montre ces bandes, et on peut voir la structure K résolue dans la branche de basse fréquence, qui n'est pas recouverte par ν_4.

Dans les molécules linéaires, il n'y a qu'une seule valeur de K permise pour chaque niveau de vibration, qui doit être égale au nombre quantique du moment angulaire de vibration. Donc, lorsque la bande est due à une transition entre deux niveaux parallèles, $K = 0$, mais, quand la transition a lieu entre deux niveaux de premiers états excités perpendiculaires, $K = 1$. Dans les molécules linéaires, par conséquent il n'y aura qu'une sous-bande dans une bande parallèle. Les figures 3 et 4 montrent les sous-bandes où $K = 0$ et $K = 1$, respectivement pour une vibration dans CO_2 et une bande C_2H_2. On notera que, dans la sous-bande $K = 0$, la branche Q est absente, mais qu'une faible branche Q apparaît pour $K = 1$. Quand B'' est pris égal à B', et C'' à C', l'intervalle

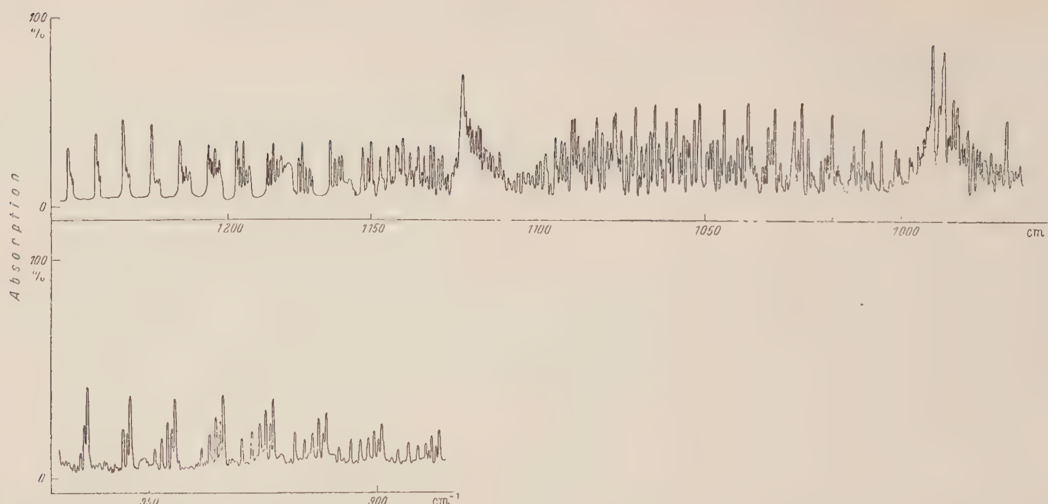


FIG. 2. — Bandes parallèles et perpendiculaires, ν_2 et ν_4, dans le spectre infrarouge de PH_3, montrant les effets de l'interaction de résonance de Coriolis.

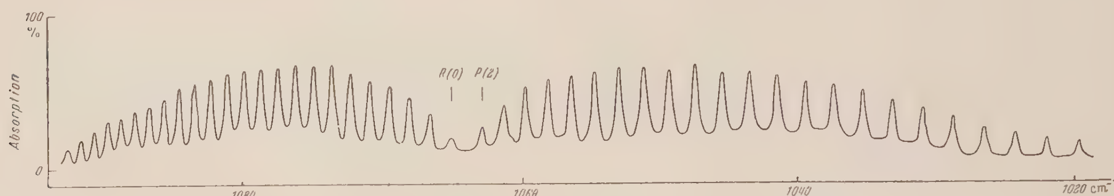


FIG. 3. — Bande parallèle (sous-bande $K = 0$) du spectre infrarouge de CO_2.

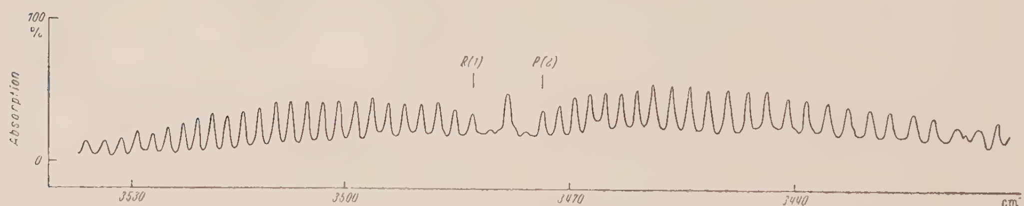


FIG. 4. — Bande parallèle (sous-bande $K = 1$, transition $\Pi - \Pi$) du spectre infrarouge de C_2H_2.

entre les raies de rotation dégénère et devient $\Delta\nu = 2B$, qui peut être utilisé pour calculer la valeur commune des deux moments d'inertie égaux I_{xx}.

B. *Les bandes du type perpendiculaire.* — On obtient une bande du type perpendiculaire quand la vibration induit un moment électrique perpendiculaire à l'axe de symétrie. Les règles de sélection pour les nombres quantiques de rotation J et K sont alors

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ et } \Delta K = \pm 1.$$

Elles donnent les raies suivantes dans les branches ${}^RQ$ et ${}^PQ$ du spectre :

$$\nu = \nu_{vt} \pm 2K[(1 - \zeta_t) C' - B'] + J(J + 1) (B' - B'') + K^2[(C' - C'') - (B' - B'')] \quad (3)$$

K prenant les valeurs $K = 0, 1, 2 \ldots$ du côté des hautes fréquences de la bande, et les valeurs $K = 1, 2, 3 \ldots$ du côté des basses fréquences.

Dans les branches ${}^RR$ et ${}^PP$, elles donnent les raies

$$\nu = \nu_{vt} \pm 2K[(1 - \zeta_t) C' - B'] \pm J(B' + B'') + J^2(B' - B'') + K^2[(C' - C'') - (B' - B'')] \quad (4)$$

où les K sont les mêmes que plus haut, mais où J peut prendre les valeurs $K + 1, K + 2, \ldots$ du côté des hautes fréquences de la bande et $K, K + 1, \ldots$ du côté des basses fréquences. Pour les raies dans les branches ${}^RP$ et ${}^PR$ de la bande, on obtient :

$$\nu = \nu_{vt} \pm 2K[(1 - \zeta_t) C' - B'] \pm J(B' + B'') + J^2(B' - B'') + K^2[(C' - C'') - (B' - B'')] \quad (5)$$

Où les K prennent les mêmes valeurs que précédemment mais où, cette fois, J prend les valeurs $K + 2$, $K + 3$, ... du côté des hautes fréquences et les valeurs $K + 1$, $K + 2$, ... etc. du côté des basses fréquences. Dans les équations précédentes la quantité ζ_t peut être considérée comme le module du moment angulaire interne associé à la fréquence ν_t. C'est une constante qui dépend d'une façon compliquée de la nature des coordonnées normales, et dont la grandeur peut varier, d'une bande à l'autre, dans l'intervalle $+1$ à -1.

Une telle bande peut, comme les précédentes, être considérée comme une série de sous-bandes, l'une correspondant à $K = 0$, et d'autres, de chaque côté du centre, à $K = \pm 1, \dots K = \pm J$. C'est ce que montre la figure 4, où $C' \gg B'$, et où C' diffère peu de C'', B' de B''. La bande entièrement intégrée montrée par le spectrographe est visible au bas de la figure. Si l'on fait l'approximation $B' = B''$ et $C' = C''$, on trouve une série de sous-bandes dont les branches Q sont à égale distance les unes des autres, leur intervalle étant :

$$\Delta\nu = 2[(1 - \zeta_t)\, C - B].$$

L'intervalle de fréquence entre les raies dans le branches P et R relatives à une sous-bande donnée sera le même que pour une bande parallèle, c'est-à-dire $\Delta\nu = 2B$.

Il est évident que l'aspect d'une bande perpendiculaire peut varier beaucoup d'une molécule symétrique à une autre, puisque la valeur de $(1 - \zeta_t)\, C$ peut varier considérablement, par rapport à B. Cela peut être le cas même d'une bande à une autre, pour une même molécule. La valeur de $(1 - \zeta_t)\, C$ peut être grande par rapport à B, comme c'est le cas dans le croquis de diagramme d'une bande perpendiculaire (*fig.* 5). On

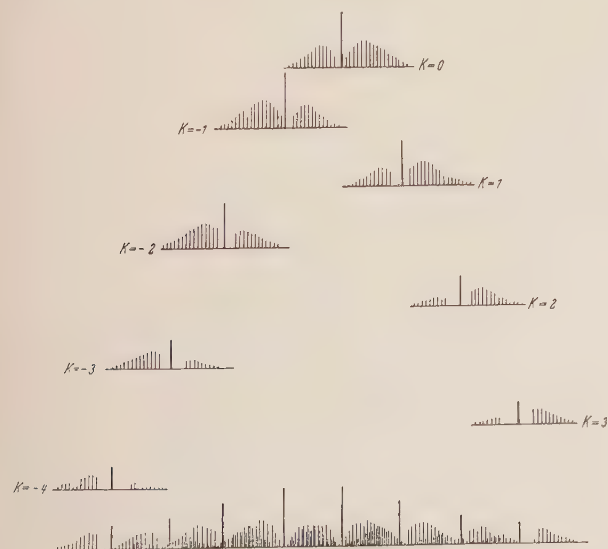


Fig. 5. — Structure en sous-bandes d'une bande « perpendiculaire » dans le spectre d'une molécule à symétrie axiale.

connaît des cas où $(1 - \zeta_t)\, C \approx B$, et on en a même observé ou $(1 - \zeta_t)\, C < B$. La figure 6 montre une bande perpendiculaire du spectre de CH_3F, et illustre le cas où $(1 - \zeta_t)\, C \gg B$.

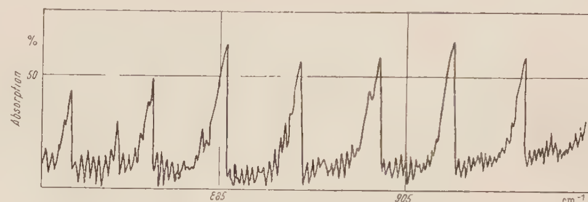


Fig. 6. — Bande perpendiculaire d'absorption du spectre de CH_3F (du à G. B. B. M. Sutherland).

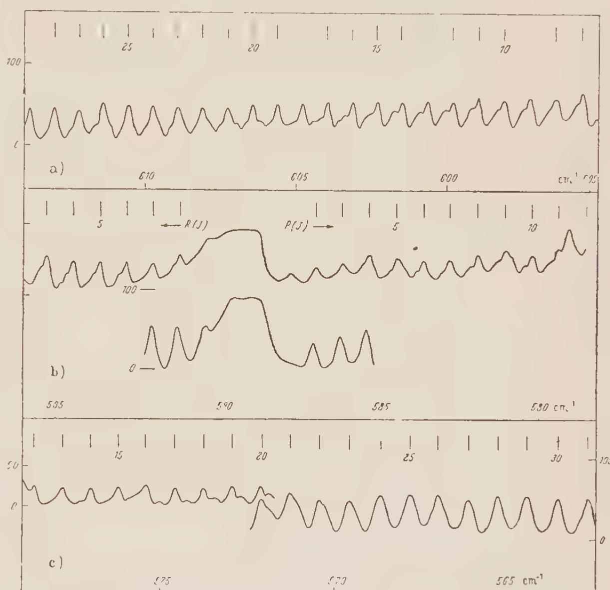


Fig. 8. — Bande perpendiculaire (sous-bande négative $K = 1$; transition $\Pi - \Sigma$) du spectre infrarouge de N_2O.

La figure 7, p. 28 et 29, donne la bande ν_2 du spectre de NH_3, où $(1 - \zeta_t)\, C < B$.

La figure 8 montre la bande perpendiculaire ν_4 du spectre de N_2O, qui est une molécule linéaire. Pour les molécules linéaires, une bande fondamentale perpendiculaire, tout comme une bande fondamentale parallèle, consiste en une simple sous-bande seulement. Cela tient au fait que, pour chacun des états de vibration normal et fondamental, K ne prend qu'une seule valeur, celle du nombre quantique caractéristique du moment angulaire interne d'oscillation. On peut seulement avoir, par conséquent, dans l'état normal $K = 0$, et, dans le premier état excité d'une vibration perpendiculaire, $K = 1$. (En général, si v_t est le nombre quantique total décrivant une vibration perpendiculaire, $|K|$ prend les valeurs v_t, $v_t - 2$, ... 1, 0.)

Fig. 7. — Bande parallèle ν_2 du spectre de NH_3, où $(1 - \zeta_t)\ C < B$.

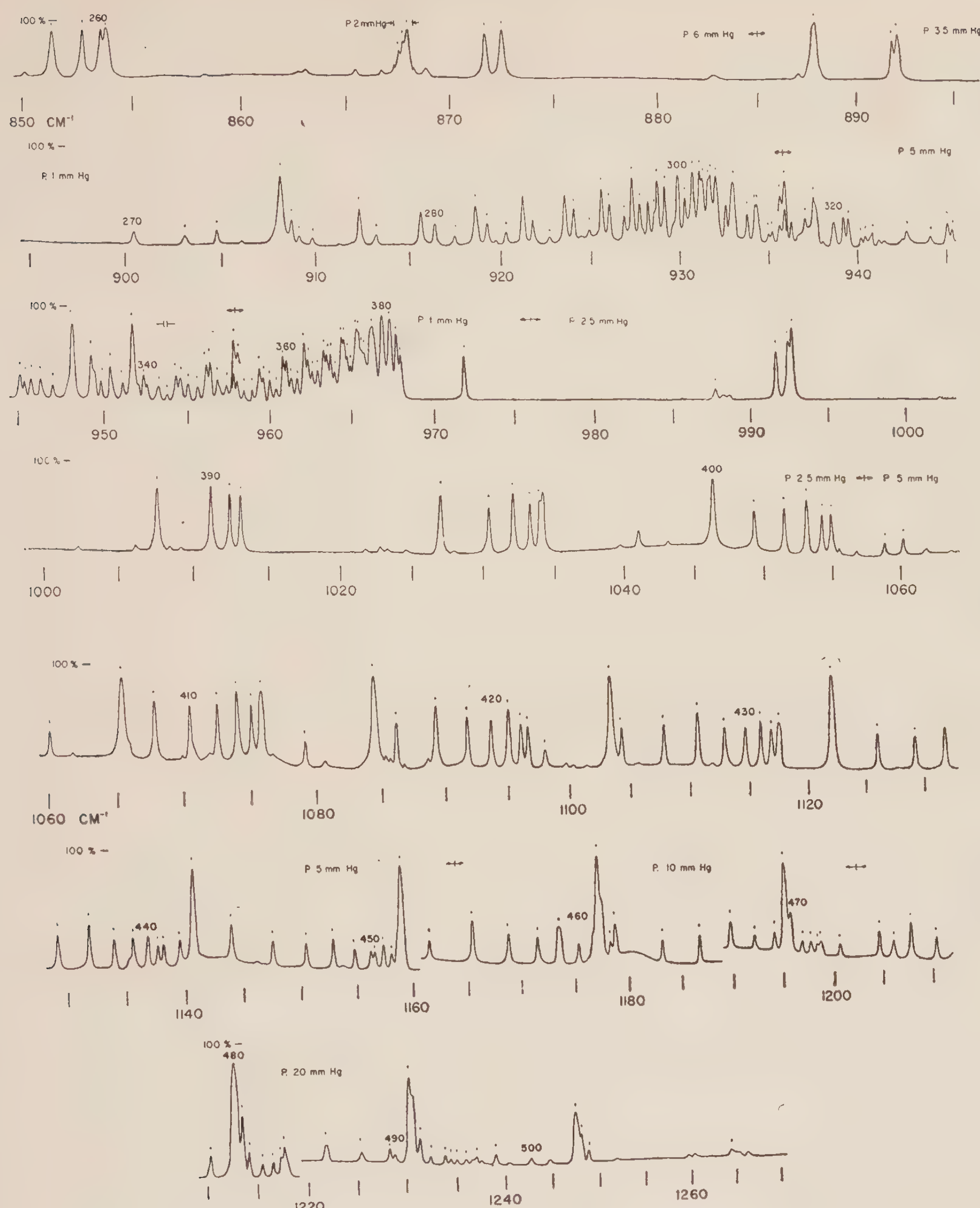


Fig. 7 (*suite*).

III. **Détermination des dimensions moléculaires au moyen des bandes infrarouges.** — L'analyse des bandes de rotation pure d'une molécule asymétrique, quand elle est possible, permet le calcul de moments d'inertie. Ceux-ci dépendent des masses des atomes, qui sont connues, et des distances entre les noyaux atomiques. Souvent, des raisons de symétrie donnent des relations entre les trois moments d'inertie principaux ou encore d'autres sources de renseignements indépendants fournissent certaines distances interatomiques. On peut alors déduire des moments d'inertie les dimensions et la forme de la molécule ou, tout au moins, beaucoup de données intéressantes sur ses dimensions.

La situation est quelque peu différente dans le cas d'une molécule symétrique. Les bandes de rotation pure ou les bandes parallèles fournissent la mesure des deux moments d'inertie égaux, I_{xx}, mais peu de renseignements, si même ils en donnent, sur le moment d'inertie unique, I_{zz}. Une bande perpendiculaire donne la mesure de

$$[(1 - \zeta_t)\, C - B].$$

mais peu de renseignements directs sur B ou C (comme nous l'avons vu, B peut être donné par une bande perpendiculaire, si on obtient une résolution suffisante). B étant donné par une bande parallèle, on pourrait déduire C de la relation (6) si la constante ζ_t était connue. Malheureusement, ζ_t est rarement connu, et nous ne disposons d'aucune méthode pour la calculer avec précision, mais on peut montrer que les sommes des ζ_t pour les bandes perpendiculaires fondamentales d'une molécule symétrique sont indépendantes des champs de forces, et peuvent se calculer. Ainsi, pour une molécule pyramidale YZ_3, qui donne deux bandes perpendiculaires, $\sum \zeta_t = (I_{zz}/2I_{xx}) - 1$, pour une molécule du type XYZ_3, avec trois bandes perpendiculaires, $\sum \zeta_t = I_{zz}/2I_{xx}$, tandis que, pour une molécule de modèle — XYZ_3, possédant quatre bandes perpendiculaires, $\sum \zeta_t = (I_{zz}/2I_{xx}) + 1$, etc. Puisque $\Delta \nu_t = [(1 - \zeta_t) C - B]$,

$$\sum \Delta \nu_t = \sum (C - B) C \sum \zeta_t.$$

Si on peut résoudre toutes les bandes perpendiculaires et évaluer $\sum \Delta \nu_t$, on peut établir une relation entre B et C. Puisque la valeur de B se déduit de la connaissance d'une bande parallèle, la valeur de C est déterminée.

Comme dans le cas de la molécule asymétrique, si les deux moments d'inertie différents de la molécule sont connus, on peut tirer de cette étude des bandes infrarouges un nombre considérable de renseignements sur les dimensions et la forme de la molécule.

La plus grande partie du travail expérimental dont il a été question dans cet article a été effectué grâce à une subvention attribuée par la National Science Fondation au Département de Physique et d'Astronomie de l'Ohio State University.

Conférence prononcée devant la Société française de Physique, le 21 avril 1959.

REVUE DES LIVRES

MESSIAH (A.), **Mécanique quantique.** Tome II. (1 vol. relié de 544 p., 16 × 25 cm, Dunod, Paris, 1959, prix 48 NF.)

Ouvrage destiné aux étudiants et chercheurs de formation théorique et mathématique. Il utilise les travaux les plus modernes et, notamment, les notations de Dirac et fait preuve de beaucoup de précision, de clarté et de rigueur. Voici les matières traitées en deuxième volume.

Chap. XIII : Moment cinétique (avec spin, addition des moments cinétique. Chap. XIV : Système de particules identiques, principe de Pauli. Chap. XV : Invariance et théorèmes de conservation, renversement du temps. Chap. XVI, XVII, XVIII : Perturbations stationnaires, dépendant du temps, méthodes variationnelles. Chap. XIX: Théorie des collisions (matrice S). Chap XX : Théorie de Dirac. Chap XXI : Quantification d'un champ, théorie du rayonnement.

Nous recommandons la lecture de cet important livre aux chercheurs, ainsi qu'aux professeurs.

J. WINTER.

BLANC (D.), **Détecteurs de particules. Compteurs et scintillateurs.** (1 vol., 17 × 25,2 cm, 324 pages, Masson et Cie, éditeurs, Paris, 1959, 39 NF.)

Les ouvrages traitant de la détection des particules sont relativement anciens, surtout ceux en langue française. Le développement accéléré des techniques exige de la part des nouveaux utilisateurs un travail important de recherches bibliographiques pour en connaître l'état actuel.

SPITZER (L.) (traduit par J. E. Blamont), **Physique des gaz complètement ionisés.** (1 vol., 11 × 16 cm, xv + 112 pages, Dunod, éditeur, Paris, 1959, 2,50 NF.)

L'ouvrage de L. Spitzer traduit par J. E. Blamont est consacré aux études récentes et en plein développement concernant les gaz complètement ionisés. Il apporte aux lecteurs l'essentiel des connaissances sur cette question qui n'avait pas encore fait l'objet d'une présentation d'ensemble simple et claire tout en restant théorique.

L'auteur commence par l'étude du mouvement d'une particule chargée dans les différents champs de force afin d'obtenir des informations quantitatives concernant le mouvement des particules d'un plasma, cela d'un point de vue macroscopique. Les équations fondamentales qui en résultent sont alors appliquées à des états stationnaires puis à quelques problèmes d'états non stationnaires. Les ondes dans un plasma : ondes électromagnétiques, hydromagnétiques, électrostatiques font l'objet d'un chapitre. En dehors de l'état d'équilibre : les phénomènes qui interviennent à la suite des chocs sont analysés au dernier chapitre.

L'importante équation de Boltzmann de la théorie cinétique des gaz est rappelée dans un appendice afin de démontrer une équation utilisée dans les différentes parties du livre.

Une bibliographique relative aux articles originaux fondamentaux est indiquée à la fin de chaque chapitre.

Cet ouvrage est excellent ; on ne peut qu'en souligner l'intérêt.

DUPUY.

SPECTRE D'ABSORPTION DU SÉLÉNIUM ET DU TELLURE DANS L'ULTRAVIOLET. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS A L'AIDE DU SCHÉMA RÉDUIT DES BANDES D'ÉNERGIE

Par SONJA ROBIN-KANDARE,

Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue (1).

Résumé. — On mesure la transmission de couches minces de sélénium et de tellure préparées par évaporation sous vide. La région spectrale étudiée comprend une grande partie du domaine des transitions optiques (4 000 à 700 Å) et les transitions internes de plus faibles énergies (700 à 110 Å). On essaie d'interpréter la forme des courbes d'absorption, dues aux transitions optiques, à l'aide d'un schéma réduit des bandes d'énergie et des résultats obtenus à partir de l'étude des discontinuités d'absorption, attribuées aux transitions internes.

Abstract. — The transmission of thin layers of amorphous selenium and tellurium, prepared by vacuum evaporation, was measured. The spectral range studied includes a large part of the region of optical transitions (4 000 to 700 Å) and internal transitions of the lowest energies (700 to 110 Å). An attempt is made to interpret ~~the~~ shape of the absorption curves, dues to optical transitions, with the help of the reduced energy bands diagram and the data, drawn from the study of absorption discontinuities, ascribed to internal transitions.

Introduction. — Les mesures d'absorption du sélénium amorphe et du tellure sont peu nombreuses en dessous de 4 000 Å. Les seuls résultats quantitatifs existants pour le sélénium amorphe dans l'ultraviolet moyen sont ceux de Gilleo [1], Stuke [2] et Koehler [3]. Dowd [4] pense observer un maximum d'absorption vers 2 700 Å mais il ne donne pas de valeurs absolues des coefficients d'absorption, jugeant ses résultats trop peu précis.

Pour le tellure les données concernant l'absorption sont encore beaucoup plus rares, pratiquement inexistantes. Lisica et Cvelih [5] sont à notre connaissance les seuls qui ont étudié, dans le visible, les constantes optiques du tellure et leur variation avec l'épaisseur.

Nous avons essayé de compléter les données existantes par des mesures de coefficient d'absorption effectuées sur des couches minces évaporées de sélénium et de tellure dans le domaine comprenant l'ultraviolet lointain et l'ultraviolet extrême, c'est-à-dire dans la région spectrale comprenant une grande partie des transitions optiques et les premières transitions internes.

Préparation des couches. — *a*) SÉLÉNIUM. — Les couches minces de sélénium amorphe ont été préparées par évaporation sous un vide d'environ 5.10^{-5} mm de mercure à partir d'un ruban de tantale. La condensation se fait soit sur un support en fluorine, soit sur une grille en cuivre (20 mailles par millimètre) recouverte d'une couche de collodion, dont l'épaisseur peut être évaluée à environ 200 Å. La vitesse de formation des couches est grande : de 20 à 150 Å/sec. Les couches préparées dans de telles conditions sont amorphes, ce que nous avons vérifié par diffraction électronique en transmission.

(1) *Adresse actuelle :* Faculté des Sciences, Dakar.

b) TELLURE. — Les couches de tellure ont été évaporées dans les mêmes conditions, à partir d'un creuset de tungstène. La vitesse de formation des couches était de 20 à 100 Å/sec. Il est connu [6] que de telles couches, évaporées sur un support non chauffé, sont tout d'abord amorphes mais cristallisent spontanément dans les premières heures qui suivent l'évaporation. L'étude par diffraction électronique révèle que, lors de l'examen, les couches étaient déjà cristallisées.

L'épaisseur des couches a été mesurée par interférométrie multiple à l'aide d'une couche témoin, évaporée sur un support en verre en même temps que l'échantillon étudié. L'erreur absolue de ces déterminations est de $\pm$ 30 à 50 Å selon les cas.

Principe de mesure. — Les mesures de transmission, effectuées de l'ultraviolet moyen à l'ultraviolet extrême, ont nécessité l'emploi de différents spectrographes dont les domaines spectraux se recouvrent partiellement :

1° DE 3 000 A 1 500 Å. — Nous utilisons un spectrographe à réseau concave de 1 mètre de rayon de courbure et 570 traits/mm. La source est une lampe à hydrogène type Chalonge débitant 200 mA sous 2 000 V, munie d'une fenêtre de fluorine. Dans une tourelle cinq grilles de densité optique différente peuvent être interposées sur le faisceau lumineux, par commande extérieure, pour l'étalonnage des spectres. Dans une deuxième tourelle on dispose les échantillons dont on veut étudier la transmission. La lentille focalise le faisceau lumineux sur la fente. Le châssis plaque, manœuvré de l'extérieur, permet de prendre 26 spectres par plaque (Guilleminot Super Fulgur 9 × 12 cm sensibilisées avec une solution à 2 % de salicylate de sodium dans l'alcool méthylique). Le pompage des

différentes pièces est assuré par une pompe primaire et deux groupes de deux pompes secondaires.

2° De 1 650 a 1 000 Å. — Nous nous sommes servis pour les études dans cette région spectrale d'un monochromateur simple à réseau concave, utilisé en montage Eagle sous incidence normale. Cet appareil, déjà décrit [7], [8], [9], nous a servi aussi pour les mesures au-dessus de 3 000 Å, au cours desquelles nous avons utilisé comme source une lampe spectrale à mercure.

3° De 1 200 a 750 Å. — L'appareil utilisé dans ce domaine n'est pas spécialement adapté à ce genre d'études. C'est également un spectrographe à réseau concave de 1 mètre de rayon de courbure et 570 traits/mm monté en incidence normale. La source est une étincelle glissante [10] entre deux électrodes de tungstène prévue pour des travaux d'émission (l'alimentation comprend un condensateur de 0,75 μF, chargé sous une tension redressée de 25 kV et qui se décharge par l'intermédiaire d'un éclateur tournant dans l'air). Les couches étudiées, évaporées sur collodion et grille de cuivre, sont fixées derrière la fente d'entrée. On emploie des films Eastman Kodak S. W. R. à gélatine mince et riche en halogénure d'argent. Ne pouvant pas installer de grilles pour l'étalonnage des spectres, nous effectuons ce dernier par variation du temps de pose, c'est-à-dire du nombre d'étincelles. Ce procédé, étudié par Schoen et Hodge [11] et déjà utilisé par N. Astoin [12] avec des films S. W. R. semble assez satisfaisant. La précision des résultats, dans cette région de 1 200 à 750 Å, est nettement moins bonne que dans les autres domaines spectraux, mais permet néanmoins d'avoir un aperçu de la forme de la courbe d'absorption en cet endroit où existe notamment une chute rapide vers les courtes longueurs d'onde.

4° De 800 a 110 Å. — Nous avons utilisé un spectrographe à réseau concave, monté en incidence rasante, mis au point et décrit par Mlle Astoin [13].

Toutes les mesures d'absorption sont faites en comparant l'absorption d'une couche relativement épaisse à celle obtenue avec une couche plus mince. On peut ainsi éliminer l'influence du support et l'éventuelle absorption provenant de l'interface support-couche (comme cela a été parfois observé [14]). Cette méthode comparative devrait également supprimer l'erreur provenant des différences de pouvoir réflecteur de la couche et du support, mais en réalité cette erreur est diminuée et non éliminée car les couches servant à la comparaison sont si minces que leurs propriétés optiques dépendent encore de l'épaisseur [14]. Enfin la méthode de mesure d'absorption par comparaison nécessite deux mesures d'épaisseurs pour obtenir un coefficient d'absorption, chaque mesure d'épaisseur étant entachée d'une erreur relativement d'autant plus importante que la couche est plus mince.

Résultats expérimentaux. — *a*) Sélénium. — Nous avons constaté que le coefficient d'absorption des couches de différentes épaisseurs, mesuré par rapport à la même couche mince, décroît lorsque l'épaisseur des couches diminue. L'accord entre les mesures d'absorption, effectuées sur différentes séries de couches n'est pas non plus très bon, même lorsque les épaisseurs des couches sont très voisines, car le changement de la couche mince de référence d'une série à une autre introduit une erreur supplémentaire, les constantes optiques des couches très minces variant rapidement avec l'épaisseur. La dispersion des résultats expérimentaux est surtout importante (± 20 %) dans le domaine spectral entre 2 300 à 3 000 Å.

Lisica et Cvelih [15] montrent que, tout au moins dans le visible, les constantes optiques sont fonction de l'épaisseur jusqu'à plus de 800 Å. Dans notre région spectrale il est donc possible que les constantes optiques, relatives aux plus épaisses des couches que nous avons étudiées (environ 300 Å), soient encore variables avec l'épaisseur.

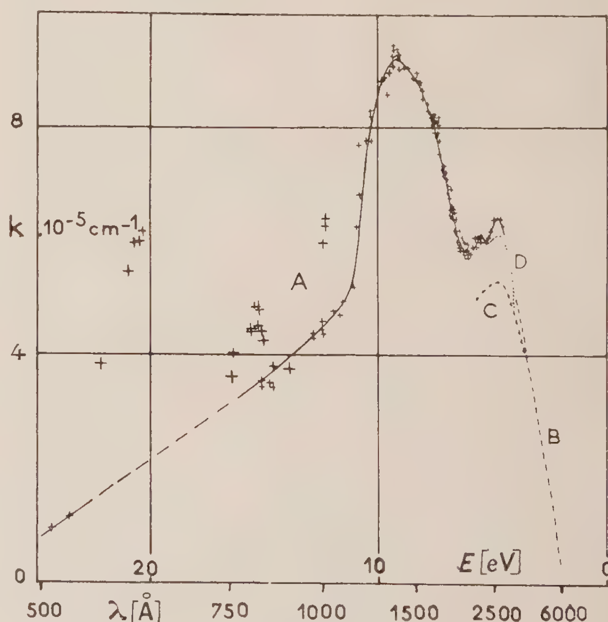


Fig. 1.

La courbe A, figure 1, représente le coefficient d'absorption k pour des couches de sélénium amorphe ayant une épaisseur de 250 à 300 Å. Les courbes B et C correspondent respectivement aux résultats de Stuke [2] et Gilleo [1]. La courbe D est relative aux résultats de Koehler ; celui-ci trouve un maximum d'absorption à 4,8 eV

(2 600 Å), ce qui est en bon accord avec nos résultats. Nous avons observé également un second maximum très faible, à 5,5 eV, puis un troisième maximum, beaucoup plus fort que les deux précédents et situé à environ 9 eV. Il semble qu'il doive exister encore un quatrième maximum, peu prononcé, vers 10,6 eV. Il est probable que, dans le domaine des plus courtes longueurs d'onde, le coefficient d'absorption ne baisse pas régulièrement mais présente de faibles variations, sous forme de maxima peu prononcés, à environ 12,3 eV et 15,3 eV puis un maximum un peu plus fort entre 20 et 21 eV ; ceci ne peut encore être donné qu'avec une certaine réserve et il serait souhaitable que la région entre 10 et 20 eV soit réexaminée avec plus de précision.

b) TELLURE. — Nous avons effectué des mesures d'absorption sur des couches évaporées depuis l'ultraviolet extrême jusqu'à 4 000 Å, rejoignant ainsi le domaine des travaux antérieurs [5]. La plus grande difficulté rencontrée provient de la très forte absorption du tellure dans l'ultraviolet : le coefficient d'absorption dépasse 10^6 cm^{-1} dans presque toute la région spectrale étudiée en dessous de 4 000 Å. L'épaisseur de nos couches doit de ce fait être limitée à 250 Å maximum, et les couches de comparaison ne dépassent pas 100 Å. La détermination des épaisseurs est ainsi très imprécise ;

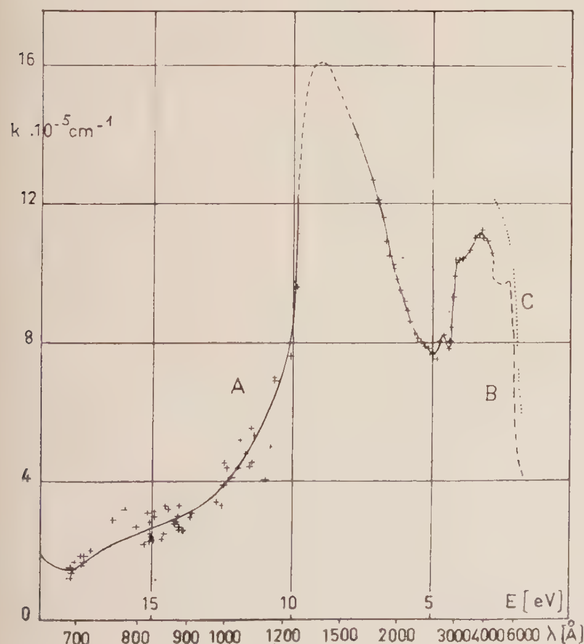


FIG. 2.

il en résulte une erreur pouvant atteindre ± 20 % dans le coefficient d'absorption. Une seconde erreur, inévitable, provient de la variation des constantes optiques avec l'épaisseur. Les résultats de Lisica et Cvelih [5] dans le visible montrent pourtant que l'épaisseur limite à partir de laquelle les constantes optiques ne varient plus avec l'épaisseur est, à 4 600 Å, d'environ 300 Å et que cette limite décroît lorsque la longueur d'onde décroît.

Nous avons donné figure 2, courbe A les résultats que nous avons obtenus avec les plus épaisses de nos couches (200 à 250 Å). Les coefficients d'absorption relatifs à des couches plus minces sont plus faibles et n'ont pas été rapportés sur la figure. Dans le domaine où l'absorption est maximum, vers 9 eV, nous avons tracé la courbe en pointillé car l'épaisseur des couches étudiées est de l'ordre de 100 Å et la valeur absolue du coefficient d'absorption au maximum n'a pu qu'être évaluée grossièrement ; cette dernière se situe au-dessus de 16.10^5 cm^{-1}, vraisemblablement entre 16 et 25.10^5 cm^{-1}. (Nous avons déterminé, à l'aide des couches très minces, la longueur d'onde du maximum d'absorption et tracé la région en pointillé de la courbe par extrapolation.)

Il semble qu'il existe également un maximum d'absorption à 15,3 eV car on retrouve, sur tous les enregistrements, des points anormalement élevés dans la région P. Il serait intéressant de refaire des travaux dans ce domaine spectral avec plus de précision.

Sur la même figure nous avons porté les courbes de coefficient d'absorption calculées d'après les résultats de Lisica et Cvelih pour deux épaisseurs proches de celles des couches nous ayant servi à établir la courbe A : la courbe B correspond à une couche d'une épaisseur de 245 Å et la courbe C à une couche d'une épaisseur d'environ 310 Å.

La forme de la courbe A, figure 2, du coefficient d'absorption du tellure se rapproche fortement de celle que nous avons obtenue pour le sélénium mais ceci n'est pas très surprenant car les deux corps cristallisent dans le même système cristallographique et la forme amorphe du sélénium semble composée en grande partie des « restes » des chaînes formant le cristal, légèrement déformées.

Domaine des transitions internes. — *a*) SÉLÉNIUM. — Dans l'ultraviolet extrême, l'absorption du sélénium amorphe avait déjà été étudiée [16], [17] dans un domaine restreint s'étendant de 180 à 240 Å. Nous avons effectué de telles études d'une part jusque vers 110 Å et de l'autre jusqu'à nos mesures, précédemment décrites, faites dans l'ultraviolet lointain et moyen.

Les épaisseurs des couches de sélénium amorphe que nous avons étudiées étaient comprises entre 750 et 2 300 Å et celles des couches de comparaison variaient de 300 à 500 Å. L'absorption du sélénium amorphe est représentée figure 3 courbe A ; nous avons ajouté en pointillé (courbe B) les résultats de Givens [17]. Notre courbe présente surtout deux discontinuités bien prononcées, l'une entre 55 et

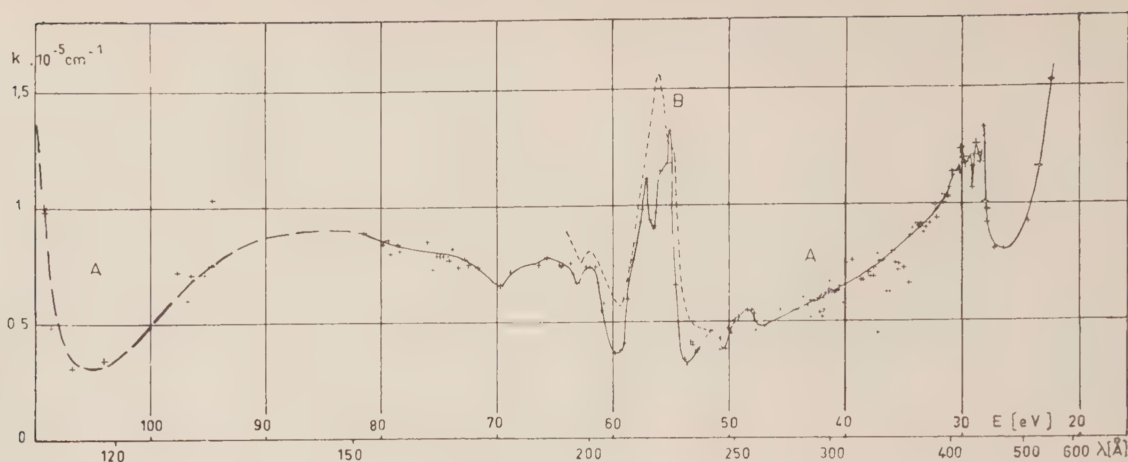


Fig. 3.

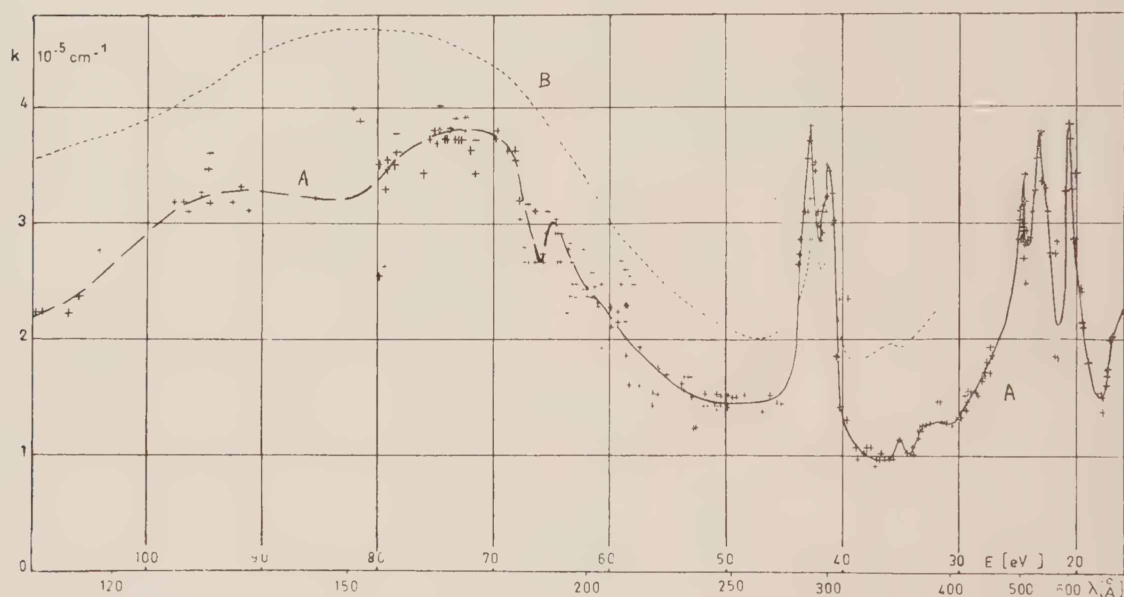


Fig. 4.

57 eV (225 et 217 Å) et la seconde entre 28 et 30 eV (442 à 413 Å). En dessous de 150 Å la courbe est donnée avec une certaine réserve car nous n'avons que peu de points expérimentaux. Les deux discontinuités ont pratiquement la même forme et présentent chacune deux maxima caractéristiques, celui de plus faible énergie étant le plus élevé. Il existe probablement un troisième maximum, situé entre les deux précédents, mais nous n'avons pas suffisamment de points expérimentaux pour pouvoir donner la forme de chaque discontinuité avec plus de précision. La position de la discontinuité située vers 56 eV s'accorde très bien avec les résultats de Givens mais la forme des deux courbes est assez différente.

En dehors des deux fortes discontinuités la courbe d'absorption présente encore quelques maxima secondaires vers 48, 51, 62 et 66 eV. Au-dessous de 26 eV on remarque une forte augmentation de l'absorption vers les faibles énergies.

Les valeurs absolues du coefficient d'absorption sont parfois différentes d'une couche à l'autre mais la forme de la courbe ne change pas ; les écarts dans les coefficients d'absorption k peuvent atteindre 0,2 à $0{,}3 \, . \, 10^5 \, cm^{-1}$.

b) Tellure. — L'absorption des couches minces de tellure a été déjà mesurée par Givens entre 100 et 400 Å [18]. Dans un second travail [17] celui-ci donne de façon plus détaillée la courbe d'absorption pour la région spectrale entre 240 et 400 Å qui comprend une discontinuité due à la transition $N_{4,5}$.

Nous avons fait également des mesures dans la même région spectrale et avons étendu celles-ci jusqu'à nos mesures dans l'ultraviolet lointain et moyen. Les épaisseurs des couches étudiées étaient comprises entre 450 et 1 200 Å et celles des couches de comparaison entre 100 et 200 Å. Le coefficient d'absorption du tellure cristallisé, entre 16 et 110 eV (800 à 110 Å) est représenté figure 4, courbe A. Les résultats de Givens sont donnés en pointillé (courbe B). Nous pouvons encore noter sur la courbe d'absorption deux groupes de discontinuités : l'un vers 42 eV (300 Å), déjà signalé par Givens et l'autre vers 23 eV (540 Å), non encore signalé. La première discontinuité présente deux maxima séparés l'un de l'autre par environ 1,5 eV ; la seconde présente également deux maxima séparés par environ 1,5 eV mais ceux-ci sont accompagnés d'un troisième maximum plus isolé et situé vers 20,6 eV. Au-dessous de 18 eV l'absorption croît fortement vers les grandes longueurs d'onde. Vers les grandes énergies le coefficient d'absorption k croît également, au-dessus de 55 eV (225 Å), pour passer par un maximum très large vers 73 eV (170 Å) ; ensuite l'absorption semble décroître lentement jusque vers 85 eV ainsi qu'au delà de 96 eV. Le faible nombre de points expérimentaux, surtout au-dessus de 80 eV (en dessous de 155 Å), ne nous permet pas de déterminer la courbe d'absorption avec plus de précision, mais il semble, d'après nos mesures répétées plusieurs fois, que la large bande d'absorption présente une structure entre 75 et 100 eV. La dispersion des points expérimentaux entre 50 et 75 eV semblerait provenir d'une structure fine assez serrée que nous n'avons pas pu résoudre.

Comme pour le sélénium nous avons constaté une variation de k selon les couches mais dans des limites plus restreintes, celles-ci ne dépassant pas $0{,}2 . 10^5$ cm^{-1}.

Interprétation des résultats. — Callen [19] a essayé d'interpréter quelques propriétés optiques du tellure à partir d'un schéma des bandes d'énergie dans un cristal de structure tétragonale, assez proche de la structure hexagonale réelle.

Récemment Herman [20] et Reitz [21] ont calculé la structure des bandes électroniques du sélénium et du tellure. Reitz admet, en première approximation, que l'angle entre les atomes voisins est égal à 90°. Dans ce modèle simple, chacune des bandes p, provenant des niveaux atomiques $4p$ pour le sélénium et $5p$ pour le tellure, est triplement dégénérée. En augmentant l'angle entre les atomes, la dégénérescence est levée et chaque bande p est remplacée par un groupe de trois bandes (voir *fig.* 5) (*). Reitz admet la possibilité que le plus bas des groupes de bandes p soit partiellement recouvert par la bande provenant des états s et il pense qu'il est très probable que le groupe supérieur des bandes p se recouvre avec des bandes d correspondant aux états d de l'atome libre. Les deux groupes inférieurs de bandes p sont, à basse température, entièrement remplis d'électrons et séparés du groupe supérieur de bande p

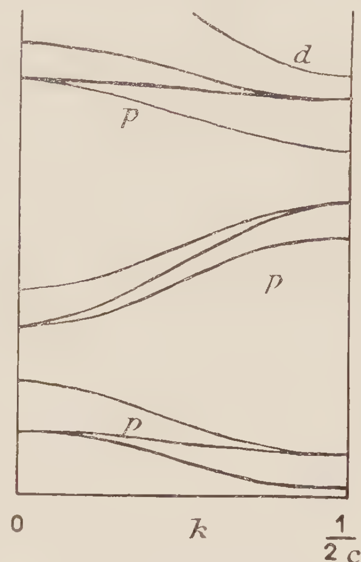


Fig. 5.

et des bandes provenant des états d par une bande interdite.

Il est possible de rapprocher nos résultats expérimentaux du schéma donné par Reitz.

Les discontinuités d'absorption dans l'ultraviolet extrême peuvent être attribuées aux transitions internes suivantes : les bords d'absorption situés pour le sélénium amorphe à 54,8 eV et pour le tellure à 40,5 eV proviennent très probablement des transitions entre les niveaux internes $M_{4,5}$ pour Se et $N_{4,5}$ pour Te et la bande de conduction. Les bords d'absorption situés pour le sélénium à 28,0 eV et pour le tellure à 22,2 eV (le maximum d'absorption, observé pour le tellure à 20,6 eV, pourrait ne pas faire partie de la discontinuité provenant des transitions internes, et être attribué à l'oscillation de plasma) ne peuvent être attribués qu'aux transitions $N_1(4s) \rightarrow$ bande de conduction pour le sélénium et $O_1(5s) \rightarrow$ bande de conduction pour le tellure. Les niveaux s doivent donc être nettement séparés du plus bas des groupes de bandes p.

La largeur de la discontinuité interne est, aussi bien pour le sélénium que pour le tellure, inférieure à 4 eV. Si on suppose la probabilité de transition constante, la forme de la discontinuité donne la distribution des états d'énergie dans la bande de

(*) Il semble que le maximum de la bande de valence ne se trouve pas au bord de la zone de Brillouin, mais à l'intérieur de celle-ci (P. Aigrain, communication personnelle).

conduction, à condition qu'il n'y ait pas de superposition des bandes d'absorption provenant de deux niveaux internes très proches, et la largeur de la discontinuité est sensiblement égale à celle de la bande de conduction. Les formes des discontinuités internes ($ns \rightarrow$ bande de conduction ($n = 4$ ou 5)), observées pour le sélénium et le tellure font penser que la bande de conduction doit être constituée par deux bandes qui se superposent faiblement. Nous ne tenons pas compte ici des discontinuités observées à environ 55 eV pour le sélénium et à 40,5 eV pour le tellure car celles-ci correspondent respectivement aux transitions provenant des niveaux internes doubles $M_{4,5}$ et $N_{4,5}$.

La bande d'absorption due aux transitions optiques est beaucoup plus large que la discontinuité interne et dépasse 8 eV. D'autre part, une profonde analogie existe entre les courbes d'absorption du sélénium et du tellure (*fig.* 1 et 2) ; celles-ci présentent deux maxima nettement séparés, le plus intense étant celui de plus grande énergie, et un troisième maximum très faible situé entre les deux précédents, mais plus près du maximum de plus faible énergie.

Sur nos courbes d'absorption (*fig.* 1 et 2) les bords d'absorption correspondent à des transitions entre le second et le troisième des groupes de bandes p pour $\boldsymbol{k} = 1/2c$: l'absorption croît fortement vers les courtes longueurs d'ondes, passe par un maximum, puis décroît. Le faible maximum, situé entre les deux principaux, provient probablement du fait que, à partir d'une certaine limite, l'énergie des photons $h\nu$ est suffisante pour produire des transitions entre le second des groupes de bandes p et la bande provenant des niveaux atomiques d. Le maximum suivant, le plus intense, peut être attribué à des transitions entre le plus bas et le plus haut des groupes de bandes p, compte tenu des règles de sélection $\Delta \boldsymbol{k} = 0$. On devrait en principe observer un quatrième maximum, faible, provenant des transitions entre le premier des groupes de bandes p et la bande d. Il semble que nous observons ce quatrième maximum dans le cas du sélénium amorphe à 10,6 eV ; pour le tellure, la précision de nos mesures est trop faible et nous ne pouvons pas de ce fait mettre en évidence une éventuelle existence de celui-ci.

Manuscrit reçu le 21 juillet 1959.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Gilleo (M. A.), *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1291.
[2] Stuke (J.), *Z. Physik*, 1953, **134**, 194.
[3] Koehler (W. F.), Odencrantz (F. K.) et White (W. C.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1959, **49**, 109.
[4] Dowd (J. J.), *Proc. Phys. Soc.*, 1951, **64** B, 783.
[5] Lisica (M. P.) et Cvelih (N. G.), *Optika i spektrosk.*, 1958, **4**, 373.
[6] Sakurai (T.), *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 274.
[7] Robin-Salomond (Si.), *Thèse*, Paris, 1954.
[8] Fabre (D.), Diplôme d'Études Supérieures, Paris, 1957.
[9] Robin-Kandare (S.), *Thèse*, Paris, 1959.
[10] Romand (J.), Balloffet (G.) et Vodar (B.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **240**, 412.
[11] Schoen (A. L.) et Hodge (E. S.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1950, **40**, 23.
[12] Astoin (N.) et Vodar (B.), *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 494.
[13] Astoin (N.), *Thèse*, Paris, 1957.
[14] Tomboulian (D. H.) et Pell (E. M.), *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 1196.
[15] Lisica (M. P.), Maevski (V. M.) et Cvelih (N. G.), *Optika i spektrosk.*, 1958, **5**, 179.
[16] Givens (M. P.) et Siegmund (W. P.), *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 313.
[17] Givens (M. P.), Koester (C. J.) et Goffe (W. L.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 1112.
[18] Woodruff (R. W.) et Givens (M. P.), *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 52.
[19] Callen (H. B.), *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 518.
[20] Herman (F.), *Rev. Mod. Physics*, 1958, **30**, 102.
[21] Reitz (J. R.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1233.

COURBES THÉORIQUES DE COMPLEXATION ET DE DÉSASSOCIATION EN RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

Par M. Gérard MAVEL,
Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de la Sorbonne, Paris.

Résumé. — En utilisant les lois du phénomène d'échange, dues à Gutowsky et Saïka, nous avons établi les courbes théoriques correspondant, en résonance magnétique nucléaire, aux phénomènes séparés de complexation et de désassociation ; nous avons profité pour cela de l'indépendance, en première approximation, des équilibres correspondants à ces phénomènes, dans un mélange binaire.

Abstract. — Using the Gutowsky-Saïka chemical exchange laws, theoretical nuclear magnetic resonance curves are established for complex formation and disassociation phenomena ; it is possible to account for separate elementary processes using their independant equilibria (in first approximation) in a binary mixture.

I. Introduction. — Depuis que l'on a reconnu, en Résonance Magnétique Nucléaire (R. M. N.), l'existence d'un déplacement lié à l'association moléculaire [1], phénomène qui existe d'ailleurs dans d'autres domaines de la spectroscopie, on a pu en constater la généralité, la sensibilité et la simplicité d'interprétation.

La base théorique est fournie par le phénomène d'échange décrit par Gutowsky et Saïka [2]. Lorsque le mélange étudié contient plusieurs espèces moléculaires susceptibles d'échanger entre elles un même noyau (par exemple HNO_3 et H_2O, mais aussi bien H_2O libre et H_2O solvatée), à une fréquence supérieure à la fréquence de relaxation des spins nucléaires d'étude (de l'ordre de 10^3 Hz), on observe une seule raie, située au « centre de gravité » des raies individuelles, les poids étant les « fractions de protons » (1) des diverses espèces [2].

Contrairement à ces auteurs, nous utiliserons comme variable les *fractions moléculaires*, plus courantes en chimie-physique. Dans les mélanges binaires que nous étudierons seuls, A — B, nous aurons x mole de A et $1 - x$ de B.

S'il y a *association*, on aura des groupements du type A_n, de fraction x_n, de fréquence caractéristique δ_n et $\delta = (\sum n . x_n . \delta_n)/(\sum n . x_n)$.

S'il y a *complexation*, les groupements seront, par exemple, AB de fraction X, de fréquence δ_c. Si la complexation perturbe un seul proton de A, de δ_A à δ_c, nous aurons

$$\delta = \frac{(x - X)\,\delta_A + X\delta_c}{x}.$$

Si elle perturbe un proton de A et un de B (triple échange), à partir de δ_A et δ_B, en δ_c, le cas est plus complexe et nous l'étudierons en détail.

(1) Pour faciliter notre exposé, nous choisirons comme exemple le proton — cas le plus fréquemment étudié — mais, dans la seule mesure où le noyau a un spin non nul, cela n'enlève rien à la généralité de notre étude.

On peut ainsi envisager un grand nombre de possibilités d'équilibres partiels ; nous supposerons toujours valable l'utilisation de la loi d'action de masses, ce qui n'est, bien entendu, qu'une première approximation. Nous définirons toujours les fractions molaires « stoechiométriques » ; lorsque A existe sous forme de polymères, nous considérons la fraction calculée avec la masse moléculaire du monomère. En cela notre échelle permet la comparaison avec les autres méthodes d'études physico-chimiques. De même, les constantes d'équilibre seront définies comme des grandeurs sans dimensions, calculées en fractions molaires, le deuxième membre de l'équilibre étant placé en numérateur.

Il est important de signaler par ailleurs que nous pouvons, en première approximation, toujours, considérer comme indépendants les phénomènes de désassociation et de complexation survenant dans un mélange [5]. Nous étudierons donc les équilibres types séparément.

D'autres auteurs (en particulier Huggins-Pimentel-Shoolery, *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 1311) ont déjà esquissé ce genre de calculs ; il nous a paru intéressant d'en faire un exposé systématique et d'en donner quelques exemples typiques.

II. Courbes théoriques d'association et de complexation. — 1. Désassociation de dimères. — Nous diluons, dans un solvant parfait, un corps A dans lequel existent, en équilibre, monomères et dimères, avec une constante $K(T)$. Nous définissons notre solution, stoechiométriquement, par

$$\begin{cases} 1 - x \text{ moles de solvant} \\ x \text{ moles de A, supposé sous forme de monomères.} \end{cases}$$

a) Il s'établit l'équilibre $\quad A_2 \rightleftarrows 2A$
$\qquad x/2 - X \qquad 2X$

(nombre total de « molécules » : $1 - x/2 + X$)

dont la constante est

$$K = \frac{(2X)^2}{(x/2 - X)\,(1 - x/2 + X)}.$$

Ainsi, nous avons

$$X = \frac{-K(1-x) + \sqrt{K^2(1-x)^2 + K(K+4)\,x\,(2-x)}}{2(K+4)} \tag{1}$$

la quantité sous le radical peut s'écrire encore : $K^2 + 4Kx(2-x)$.

b) Si nous appelons δ_1 et δ_2, les déplacements chimiques caractérisant le monomère et le dimère, par suite du phénomène d'échange, on observera un déplacement

$$\delta = \frac{\delta_1 . 2X + \delta_2 . 2(x/2 - X)}{x}. \tag{2}$$

Nous choisirons le zéro de l'échelle des déplacements pour le proton du produit A pur, soit

$$\delta(1) = 0.$$

Si nous écrivons la relation (2) sous la forme équivalente (2′)

$$\delta = \delta_2 + (\delta_1 - \delta_2)\,\frac{2X}{x} \tag{2′}$$

nous voyons que la condition limite imposée s'écrit, en tenant compte de (1), pour x = 1 :

$$\delta_2 + (\delta_1 - \delta_2)\sqrt{\frac{K}{K+4}} = 0$$

notre déplacement de désassociation est donc

$$\delta = (\delta_1 - \delta_2) . \frac{-K(1-x) + \sqrt{K^2 + 4Kx(2-x)} - \sqrt{K(K+4)}\,.x}{(K+4).x} \tag{3}$$

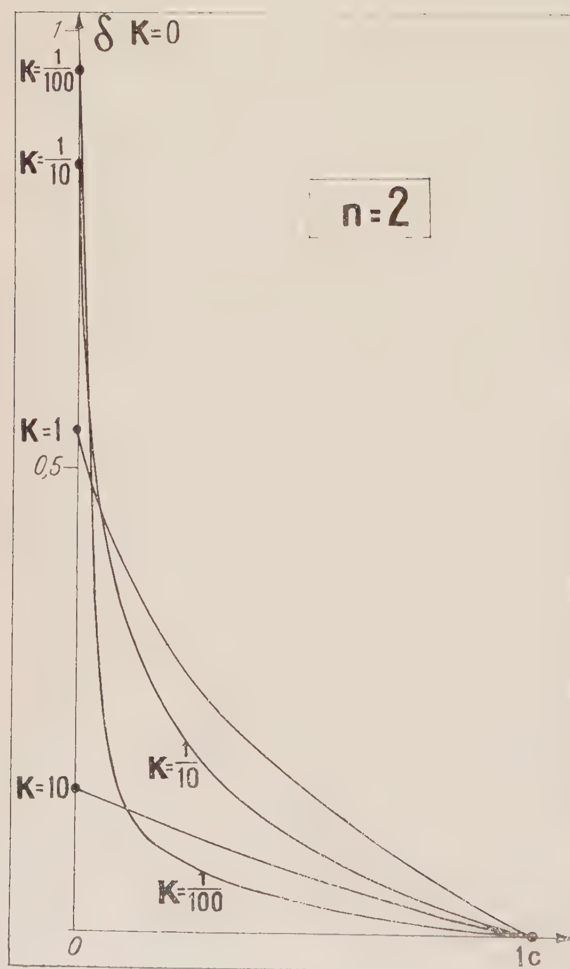


FIG. 1.

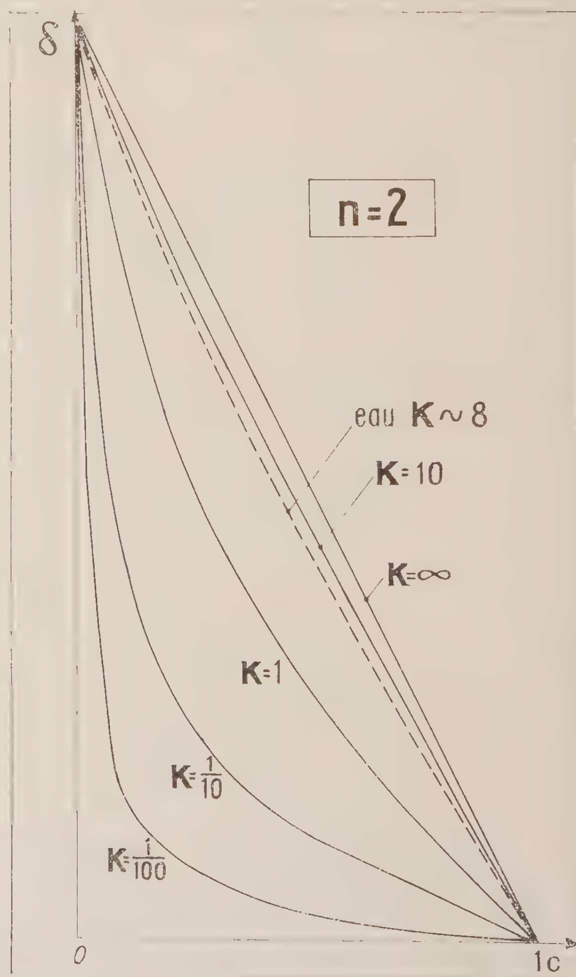


FIG. 1′.

expression dans laquelle interviennent deux paramètres : $(\delta_1 - \delta_2)$ et K. Nous donnons, dans les figures 1 et 1′, les formes des courbes, soit en prenant $(\delta_1 - \delta_2)$ constant, soit en fixant la valeur de $\delta(0)$. On a pris pour cela $K = 10, 1, 1/10...$

On constate que si K devient très grand, on tend vers une droite, oblique, $\delta(0) - \delta(1)$. Si, par contre K devient très petit, la courbe se confond avec l'horizontale $\delta(1)$, et une portion de l'axe des déplacements.

Ce dernier cas est celui de l'acide acétique pour lequel [3] on a $K = 2.10^{-4}$ (pour les grandes dilutions, au moins). En admettant cette valeur à toutes les concentrations, on aurait, en valeur relative, les déplacements suivants :

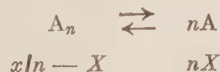
x :	0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	0.7	...	1
δ :	1	$2,3.10^{-2}$	$1,4.10^{-2}$	$9,5.10^{-3}$	....		$2,5.10^{-3}$	$1,5.10^{-3}$	...	0

Ces résultats s'accordent, pour la région 0 à 0.2 avec ceux obtenus dans le 1 — 1 dichloréthane. Dans le reste de l'intervalle il faut admettre, avec les auteurs, l'existence de polymères supérieurs, ce qui s'accorde avec des études cristallographiques récentes (nous reviendrons sur ce point, dans la partie III).

c) L'ajustement d'une courbe expérimentale à une courbe théorique nécessite la détermination des deux constantes $(\delta_1 - \delta_2)$ et K. Pour cela on peut utiliser deux valeurs expérimentales, par exemple les déplacements pour $x = 0$ et $1/2$. Notons d'ailleurs que la précision sur ces déterminations ne peut guère dépasser 50 % ; cela fournit cependant l'ordre de grandeur, ce qui est déjà intéressant pour certaines comparaisons (cas des acides carboxyliques, surtout [4]).

2. Désassociation de polymères d'ordre supérieur a 2. — Nous considérerons toujours un solvant idéal et une solution définie stoechiométriquement par $1 - x$ moles de solvant et x moles de A, compté comme monomères.

a) Il s'établit un équilibre



$$A_n \rightleftarrows nA$$
$$x/n - X \qquad nX$$

$\left(\text{nombre total de molécules } 1 - \frac{n-1}{n}x + (n-1)X\right)$.

Ainsi :

$$K = \frac{n^{2n}X^n}{(x - nX)\,(n - \overline{n-1}\,x + n.\overline{n-1}\,X)^{n-1}}.$$

Nous allons montrer qu'une seule racine de cette équation du n^o degré en X, satisfait à la condition $0 \leqslant X \leqslant x/n < 1$. Il y en a au moins une, puisque $f(0) < 0$ et $f(x/n) > 0$; de plus, lorsque x tend vers 0, $f(X)$ est équivalent à $Kn^n X$, il y a donc une seule racine qui tende vers 0 ; par continuité cette racine est la seule qui satisfasse à la condition posée. On peut théoriquement en avoir l'expression, pratiquement ce n'est pas possible. Nous avons procédé pour $K = 1$ et pour quelques valeurs de x, au calcul approché de X, cf. inf.

b) Si nous notons δ_1 et δ_n les déplacements du monomère et du n-mère, le déplacement que l'on observera sera

$$\delta = \frac{\delta_1 . nX - \delta_n . n(x/n - X)}{x}$$

que nous écrirons plutôt

$$\delta = \delta_n + (\delta_1 - \delta_n) . \frac{nX}{x}.$$

Nous prenons toujours l'origine à la valeur correspondant au corps A pur, ce qui donne

$$\boxed{\delta = (\delta_1 - \delta_n) . \left[\frac{nX}{x} - (nX)_{x=1}\right]} . \qquad (4)$$

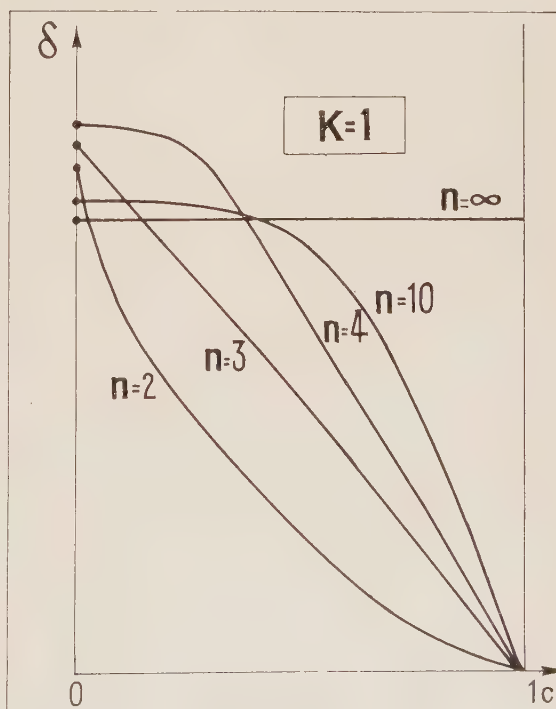


Fig. 2.

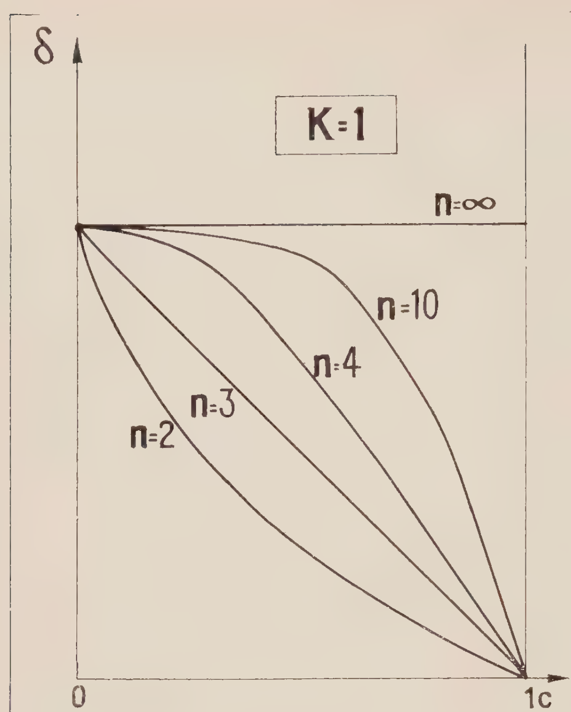


Fig. 2'.

Nous donnons (*fig.* 2 et 2') les courbes pour $K = 1$ et $n = 2, 3, 4, 10, \infty$; on voit combien l'allure de ces courbes peut changer ; ainsi, pour $K = 1$, la concavité change de signe entre 2 et 4, pour n = 3 on a sensiblement une droite.

Si nous comparons qualitativement la courbe présumée (*fig.* 11) de désassociation de l'eau [5] à ces courbes, nous constatons que, pour l'intervalle complet, c'est n = 2 qui semble le plus satisfaisant. Portée dans la figure 1', cette courbe donne approximativement $K = 8$.

3. Désassociation de polymères en chaines. — Nous suivrons un traitement dû à Redlich et Kister [6] ; on trouvera la même idée utilisée différemment par Saunders et Hyne [7] ([1]).

a) Nous envisageons des équilibres dans lesquels interviennent tous les polymères ; on suppose que la constante d'équilibre (g — 1) mère + monomère $\rightleftarrows$ g-mère est indépendante de g, et que les écarts pour les quantités molaires partielles sont proportionnels à la « taille » moléculaire (i.e. les activités sont proportionnelles aux concentrations).

Si n_0 est le nombre de molécules de solvant (fraction molaire N_0), n_g celui des molécules de g-mère (fraction molaire N_g) et si nous posons

$$n = \sum n_g \qquad N = \sum N_g \qquad N^* = \sum g N_g$$

([1]) Goggeshall et Saier (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, 73, 5414) ont utilisé une méthode similaire, particularisant l'équilibre dimère monomère, ce qui est sans doute, plus proche de la vérité.

nous voyons que

$$x = \frac{\sum g n_g}{n_0 + \sum g n_g} = \frac{N^*}{N_0 + N^*} \quad \text{d'où puisque} \quad N = 1 - N_0$$

$$N^* = \frac{(1 - N)\,x}{1 - x}. \qquad (1)$$

Par ailleurs, la réaction d'équilibre



$$A_{g-1} + A \rightleftarrows A_g$$

fournit $N_g = K . N_1 N_{g-1}$ de même

$$N_{g-1} = K N_1 N_{g-2} \ldots$$

d'où

$$N_g = K^{g-1} N_1^g$$

$$\left\{ \begin{aligned} N &= N_1 + K N_1^2 + K^2 N_1^3 + \ldots + \ldots = \frac{N_1}{1 - K N_1} \\ N^* &= N_1 + 2 K N_1^2 + 3 K^2 N_1^3 + \ldots = \frac{N_1}{(1 - K N_1)^2} \end{aligned} \right.$$

$$\text{d'où} \quad N^* = N(1 + KN). \qquad (2)$$

Si nous égalons ces deux expressions de N^*, nous obtenons une équation du 2e degré en N, et

$$\boxed{N = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4Kx(1 - x)}}{2K(1 - x)}}. \qquad (5)$$

Notons que $N(0) \sim x$; $N(1/2) = \dfrac{\sqrt{1 + K} - 1}{K}$; $N(1) = 1$.

b) Si nous supposons que le déplacement du proton libre est δ_1 et celui du proton associé a, quelle que soit la longueur de la chaîne : $2\delta_2 = \delta_1 + a \ \ldots \ g\delta_g = \delta_1 + (g - 1)\,a$, on observera un déplacement

$$\delta = \frac{N_1 \delta_1 + N_2 \delta_1 + \ldots + N_2 a + 2 N_3 a + \ldots}{N^*}$$

soit

$$N^* \delta = \delta_1 \left[\frac{N}{1 + KN} + \frac{KN^2}{(1 + KN)^2} + \ldots \right]$$
$$+ a \left[\frac{KN^2}{(1 + KN)^2} + \frac{2K^2 N^3}{(1 + KN)^3} + \ldots \right]$$

$$\delta N^* = N \delta_1 + K N^2 a.$$

En choisissant l'origine pour $\delta(1) = 0$, on a $\delta_1 = -Ka$ et en utilisant l'expression de N^* en fonction de N, on a enfin, éliminant δ_1

$$\boxed{\delta = \frac{a . K(N - 1)}{1 + KN}}. \qquad (6)$$

On constate la relation remarquable

$$\delta(x) = aKN(1 - x)$$

(δ de $x = aK$ multiplié par N de $1 - x$), N étant donné par (5).

c) A partir de l'expression de $N(x)$ (5), on peut interpréter une courbe de ce type (cas des alcools) ; il y a deux paramètres à déterminer, grâce aux valeurs pour $x = 0$ et $1/2$, par exemple

$$\delta(0) = -Ka \qquad \delta(1/2) = Ka\frac{1-\sqrt{1+K}}{1+K}.$$

Nous donnons (*fig.* 3), rapportées à un même $\delta(0)$, les courbes $K = 0, 1/10, 1, 10 ; 100, \infty$.

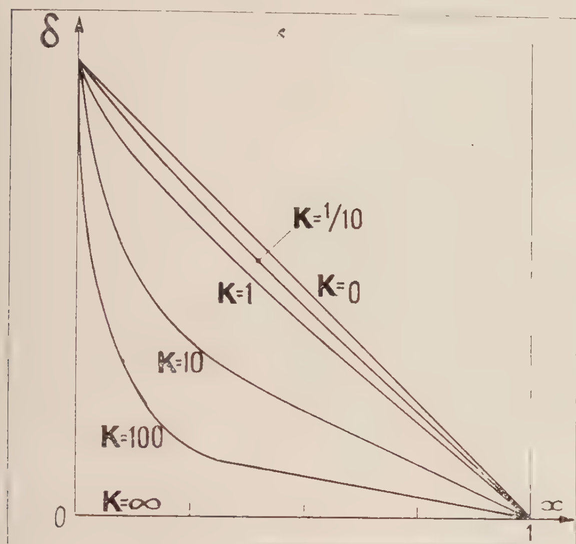
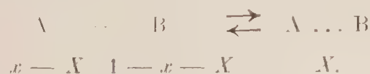


FIG. 3.

Nous noterons la parenté des courbes obtenues avec celles du § 1, comme le signalaient Saunders et Hyne [7].

4. COMPLEXATION 1 — 1. — Nous considérons une solution de deux corps pouvant se complexer, soit x moles de A et $1 - x$ moles de B. Dans la formation du complexe ; un seul proton, appartenant à A, est perturbé. Nous supposons que (par désassociation préalable s'il le faut) les deux corps existent seulement sous forme de monomères.



$$\begin{matrix} A & + & B & \rightleftarrows & A \ldots B \\ x - X & & 1 - x - X & & X. \end{matrix}$$

Cet équilibre a une constante

$$K = \frac{X(1-X)}{(x-X)(1-x-X)}$$

d'où

$$X = \frac{1}{2}\left[1 - \sqrt{1 - \frac{4Kx(1-x)}{1+K}}\right].$$

On observera un déplacement, qui, si l'on pose δ_c pour le complexe, s'écrit

$$\delta = \frac{\delta_c}{2}\frac{1}{x}\left[1 - \sqrt{1 - \frac{4Kx(1-x)}{1+K}}\right].$$

Nous donnons (*fig.* 4), diverses courbes à δ_c constant, pour $K = 0$, $1/100$, $1/10$, 1, 10, 100 et, figure 4', à $\delta(0) = $ Cte. On remarque que pour $K = 1/100$ on s'écarte peu de la droite limite.

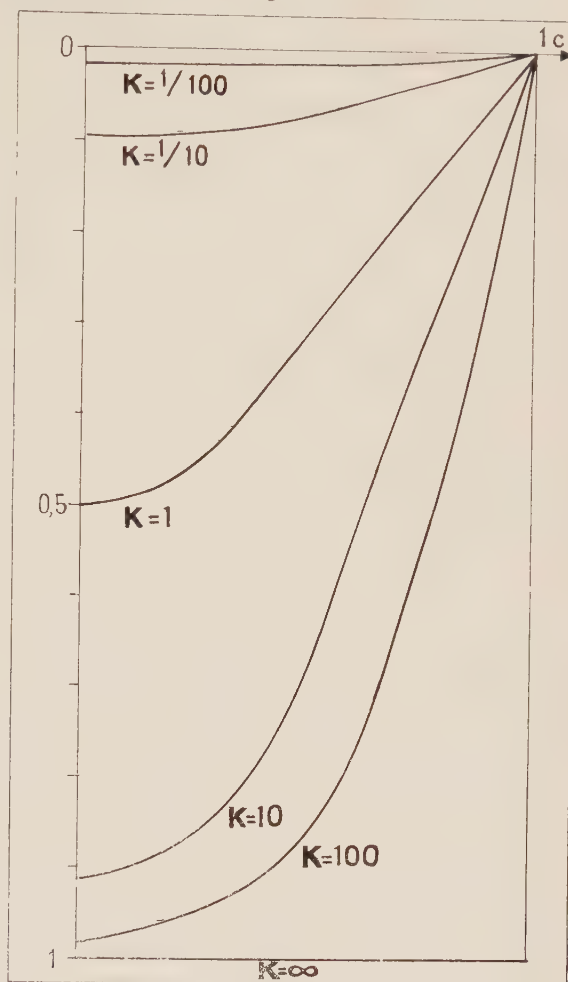


FIG. 4.

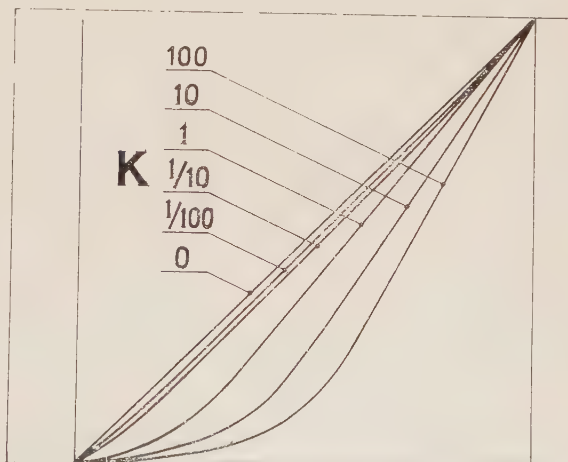
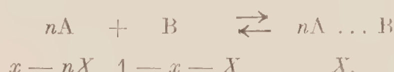


FIG. 4'.

Signalons ici un phénomène connexe de la complexation, il s'agit de l'interaction soluté-solvant, indépendante de tout phénomène d'association. Cet effet a été décrit par E. Bauer et M. Magat ; depuis, d'autres auteurs en ont donné des études plus serrées, mais moins utilisables [8]. La formule de Kirkwood, Bauer et Magat donne pour un même soluté $\Delta\nu$ proportionnel à $\frac{D-1}{2D+1}$, D étant la constante diélectrique du solvant. Cette correction, qui reste relativement faible, sera, en R. M. N. égale à $C.\left(\frac{D-1}{2D+1}\right)^2.(1-x)$, C dépendant du soluté. On a ainsi pour l'eau $C \sim 1/5$ [13].

5. Complexation $n - 1$. — Les hypothèses sont les mêmes qu'au § précédent, mais n molécules de B entourent A pour former un complexe.



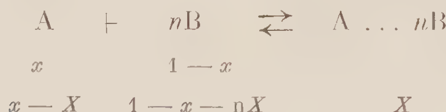
$$nA + B \rightleftarrows nA \ldots B$$
$$x - nX \quad 1 - x - X \quad X.$$

On a alors

$$K = \frac{X(1-nX)^n}{(x-nX)^n(1-x-X)}$$

X est donné par l'équation algébrique précédente ; on peut vérifier qu'une seule racine est comprise entre 0 et x/n ; il y en a au moins une, car $f(0) < 0$ et $f(x/n) > 0$, de plus si x tend vers 0, $f(X)$ est équivalent à X. Par continuité il n'y a qu'une racine convenable. Nous ne développerons pas plus longuement ce cas.

6. Complexation $1 - n$. — L'équilibre s'écrit



$$A + nB \rightleftarrows A \ldots nB$$
$$x \quad 1 - x$$
$$x - X \quad 1 - x - nX \quad X$$

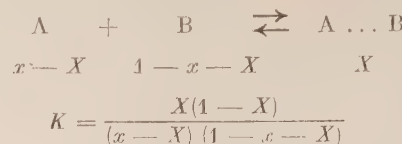
avec
$$K = \frac{X(1-nX)^n}{(x-X)(1-x-nX)^n}$$

X est donc défini par l'équation

$$f(X) = X(1-nX)^n - K(x-X)(1-x-nX)^n,$$

X étant positif et inférieur à $(1-x)/n$. On montrerait comme précédemment qu'une valeur de X satisfait à ces conditions. Pratiquement on pourra se servir encore pour obtenir une courbe (K_0) des données de l'expérience $\delta = \delta_c \frac{X}{x}$, d'où X et $K(X)$; X constitue alors une première approximation de $X(K_0)$, et par approximations successives, on se rapproche très vite de la valeur cherchée.

7. Complexation 1 — 1 avec triple échange. — Nous considérons ici le cas où A et B possèdent chacun un proton touché par la complexation et susceptibles de s'échanger (ex. : amine + alcool)



$$A + B \rightleftarrows A \ldots B$$
$$x - X \quad 1 - x - X \quad X$$
$$K = \frac{X(1-X)}{(x-X)(1-x-X)}$$

d'où

$$X = \frac{1}{2}\left[1 - \sqrt{1 - \frac{4K}{K+1}x(1-x)}\right].$$

Si δ_A, δ_B, δ_C sont les déplacements des monomères A, B et du complexe C

$$\delta = 2X\delta_C + (x-X)\delta_A + (1-x-X)\delta_B$$

ou

$$\delta = [x\delta_A + (1-x)\delta_B] + X[2\delta_C + \delta_A - \delta_B].$$

On voit que l'on s'écarte de la droite joignant les points représentatifs des protons des corps purs A et B ; cet écart permet de calculer X et K, au facteur $(2\delta_C + \delta_A - \delta_B)$ près. L'ajustement peut se faire à partir de 2 valeurs expérimentales, par exemple $x = 1/3$ et $2/3$ ou $1/2$ et $3/4$.

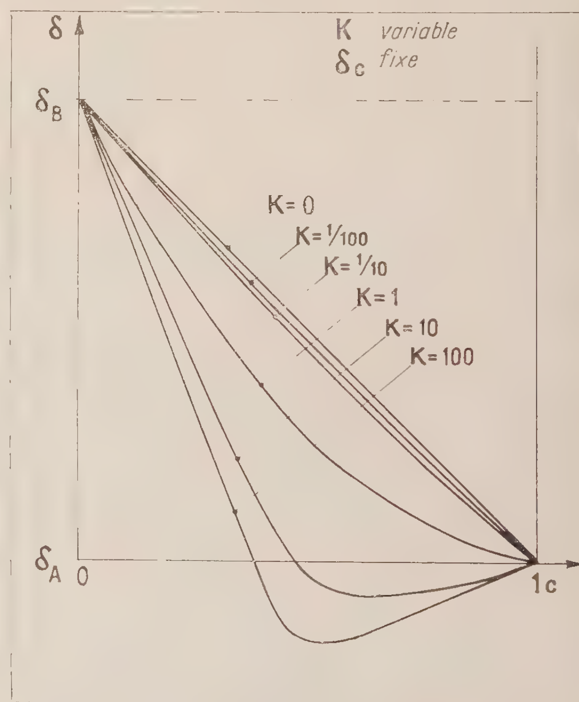


Fig. 5.

Nous donnons (*fig.* 5), pour des valeurs fixes de δ_A, δ_B, δ_C les diverses formes de courbes obtenues en faisant varier K. On voit le résultat intéressant que, *pour K assez grand, la courbe marque un minimum.* Figure 6, on peut voir, pour $K = 1$ les déformations des courbes de déplacement si δ_C décroît à partir de δ_A et δ_B (auxquels il est infé-

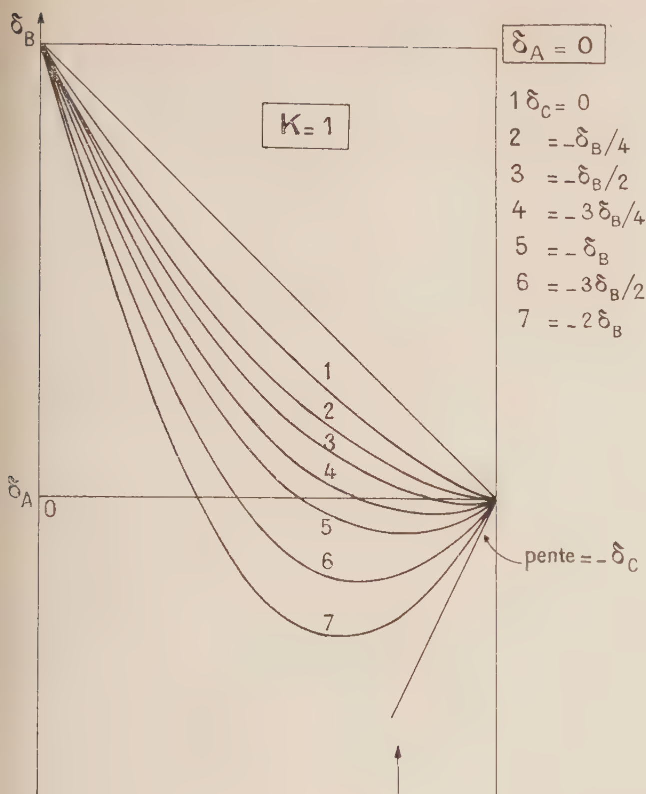


Fig. 6.

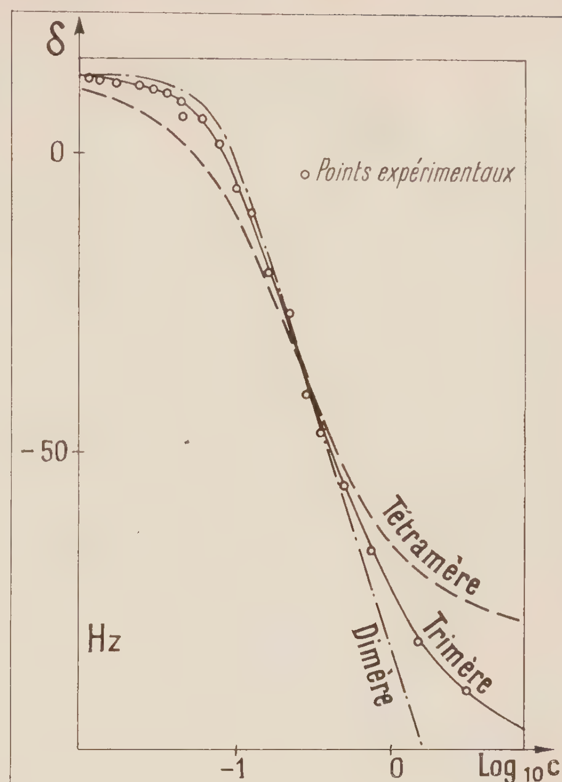


Fig. 7.

rieur) : là encore, on arrive rapidement à une forme de courbe à minimum.

8. Transformations des coordonnées. — Divers résultats sur les alcools ayant été donnés, en particulier par M. Saunders et J. B. Hyne [7] (*fig.* 7), avec comme variable le $\log_{10}$ de la *concentration*, il est intéressant de considérer la transformation de la forme « sigmoïde » obtenue, avec la variable x, fraction molaire, que nous avons toujours utilisée.

Leurs mesures se sont attachées à préciser la région des faibles concentrations, où l'intensité est très réduite et les mesures délicates ; soient c la concentration en mole/litre, x la fraction molaire correspondante, u le log. vulgaire de c ; les courbes données sont $\delta = f(u)$ Sachant que

$$x = \frac{c}{c + d/M\ 10^3}$$

(M poids moléculaire et d densité du solvant), et posant $d/M\ 10^3 = \alpha$, nous voyons que l'on a $\delta = f\left(\log_{10} \frac{\alpha x}{1 - x}\right)$.

Il faut également transformer les constantes d'équilibre, données par les auteurs sous la forme $K_n^* = \frac{c_n}{c_1^n}$; nous avons défini, pour notre

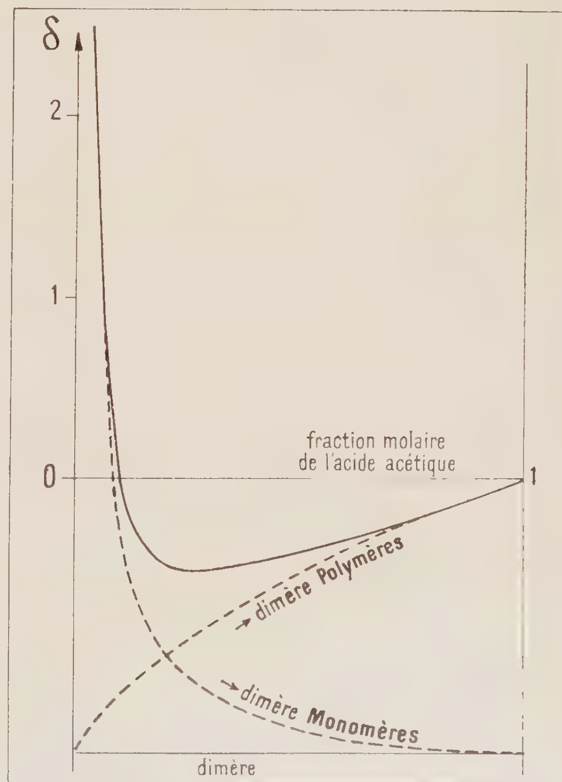


Fig. 8.

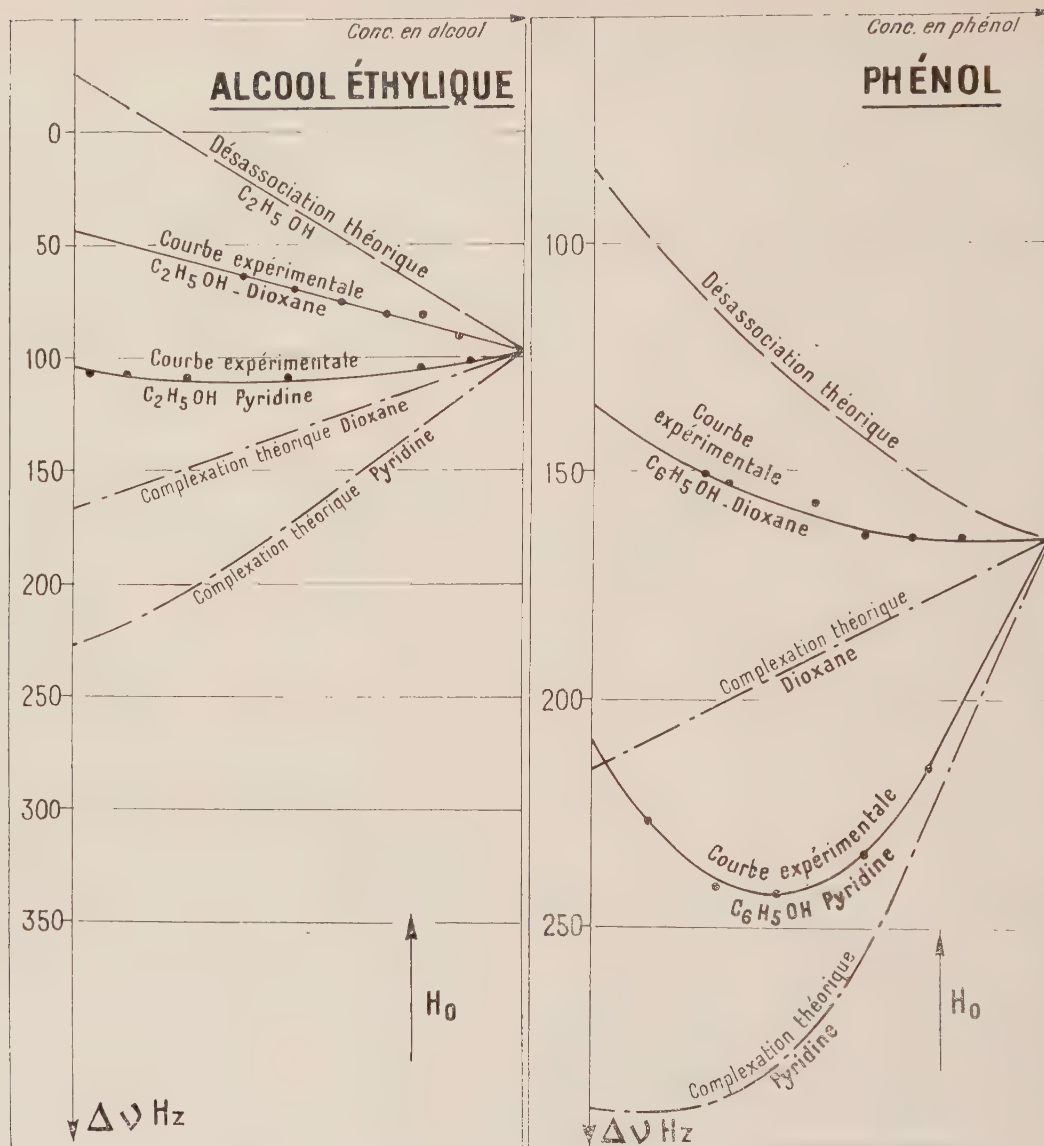


Fig. 9.

part, K_n = (monomère)^n/(polymère). Entre ces deux constantes existe la relation $K_n K_n^* \sim \alpha^{-n+1}$; pour CCl_4, solvant assez couramment utilisé, α est très peu différent de 100.

Un détail particulièrement important est la pente de la courbe obtenue pour c, ou x, tendant vers 0. La transformation pour la dérivée se fait suivant

$$\frac{(\mathrm{d}\delta)}{\mathrm{d}x} = \frac{(\mathrm{d}\delta)}{\mathrm{d}u} \times \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}c} \times \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}$$

$$= \frac{(\mathrm{d}\delta)}{\mathrm{d}u} \cdot \frac{1}{\alpha \operatorname{Log} 10} \cdot \frac{(c+\alpha)^2}{c} \quad (\mathrm{Log} = \log \text{ népérien}).$$

Si la pente de $\delta = f(u)$ est nulle pour $c = 0$, et même si elle tend vers une valeur ni nulle ni infinie, on voit que la pente correspondante de $\delta(x)$ doit être infinie, ce qui se vérifie facilement sur l'expression de $\delta(x)$ des paragraphes 1 ou 2.

III. **Applications.** — Nous avons réuni divers exemples pour illustrer les résultats précédents.

On a vu, figure 1', que l'on arrive à interpréter convenablement la désassociation de l'eau [5] sous forme d'un équilibre dimère-monomère, ce qui ne signifie nullement que la réalité soit aussi simpliste [9]. Il est intéressant de considérer les résultats de Reeves et Schneider [3] sur l'acide acétique ; ils s'expliquent correctement si l'on admet l'existence à l'état concentré de polymères, dont une étude récente aux rayons X a montré l'existence à l'état solide [10], ces polymères ayant une

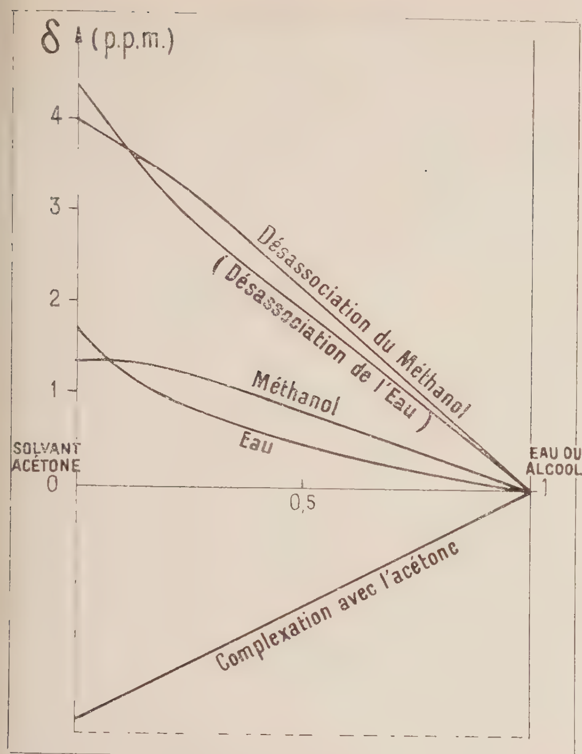


FIG. 10.

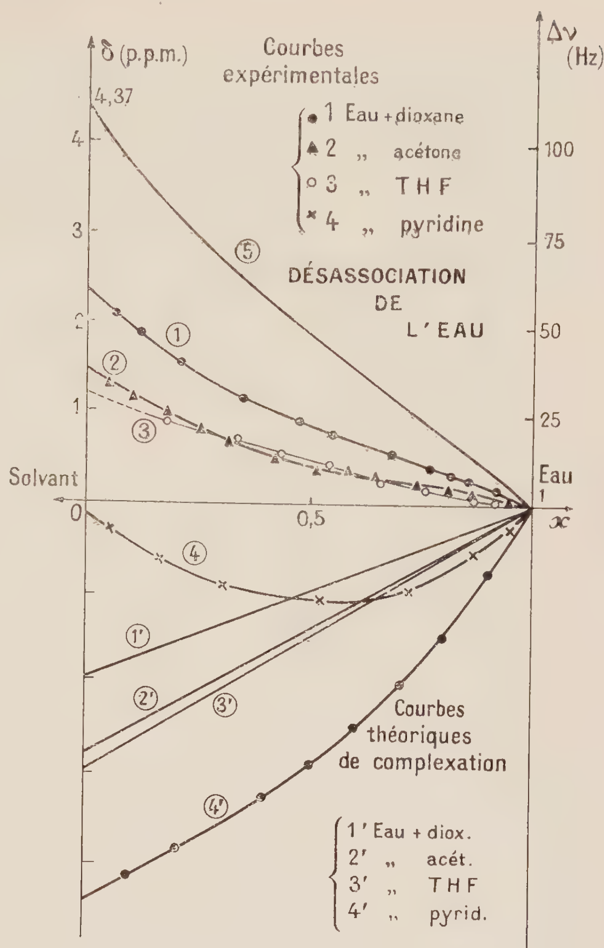


FIG. 11.

fréquence plus élevée que le dimère. On a alors une courbe expérimentale décomposable en deux branches de même allure mais de sens opposé, figure 8.

L'interprétation des alcools a été envisagée § 3, nous avons ainsi pour l'éthanol et le phénol les courbes de la figure 9 d'après Mlles M. Martin et F. Herail [11]. Mais on ne peut généraliser à tous les alcools. Le cas du methanol, d'après les mesures de W. Drinkard et D. Kivelson [12] et en admettant que la courbe de complexation méthanol-acétone soit la même que pour eau-acétone (ce qui est plausible, l'énergie d'interaction étant du même ordre : 3 Kc/mole), donne pour la désassociation du méthanol une courbe du genre de celles rencontrées au § 2 (*fig.* 10). Cela mettrait en évidence la position particulière du premier des alcools, au point de vue du mode d'association ; il faut voir là sans doute l'influence des facteurs stériques. Remarquons, par ailleurs, que la courbe méthanol-diméthyle sulfoxyde donnée par les mêmes auteurs [12] semble impossible à interpréter d'après nos résultats, si l'on ne fait pas appel à l'ionisation [14].

Comme exemple de courbe de complexation 1 — 1 on pourra voir (*fig.* 11) le cas des mélanges : eau + tétra-hydrofurane, dioxane, acétone, pyridine, d'après G. Mavel [5]. Il est intéressant de considérer également (*fig.* 12) le phénomène présenté par la complexation avec échange triple, ainsi

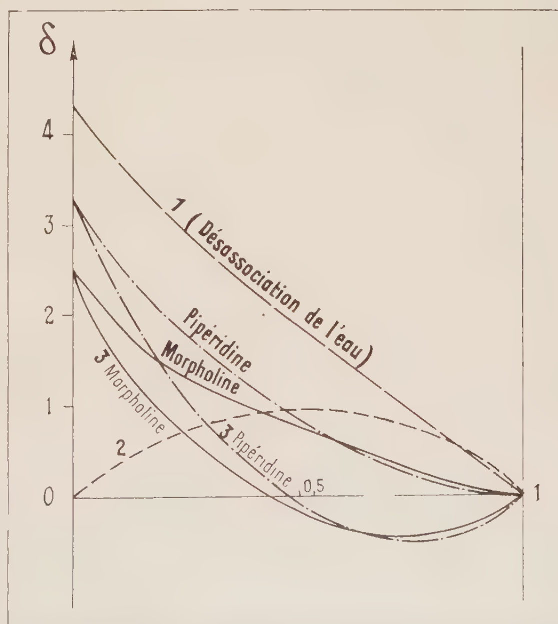


FIG. 12.

les courbes eau + pipéridine et eau + morpholine [13]. Des courbes expérimentales A et B il nous faut retrancher la courbe de désassociation de l'eau (1), multipliée par x, soit (2), pour obtenir la courbe de complexation (3A) ou (3B), qui aboutit évidemment à la position du NH du solvant d'une part et à celle de l'eau de l'autre, figure 12.

Les courbes 3A et 3B montrent bien l'allure constatée au § 7, figure 6. Quant au calcul des éléments de la courbe, K et δ_c, l'ajustement est assez imprécis en utilisant $\delta(1/2)$ et $\delta(1/4)$, on peut profiter cependant de l'élément de contrôle fourni pour la tangente au point $x = 0$. Il permet d'améliorer la détermination. On obtient ainsi

morpholine $K = 0{,}10 \pm 0{,}03$ $\delta_c = -40 \pm 10$

pipéridine $K = 0{,}5 \pm 0{,}2$ $\delta_c = -10 \pm 2.$

Manuscrit reçu le 14 août 1959.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Arnold et Packard, Liddel et Ramsey, *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1608.
[2] *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1688.
[3] Reeves et Schneider, *Trans. Farad. Soc.*, 1958, **54**, 423. Ce résultat obtenu par R. M. N. est en parfait accord avec la mesure faite en IR, dans CCl_4, $2{,}5.10^{-4}$ (Harris (J. T.) et Hobbs (M. E.) *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 1419).
[4] Allen (G.) et Caldin (E. F.), *Quart. Rev.*, 1953, **7**, 255.
[5] Mavel (G.), *C. R. Acad. Sc.*, 1959, **248**, 1505.
[6] *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 849.
[7] *J. Chem. Phys.*, 1958, **29**, 253 et 1319.
[8] Bauer-Magat, *J. Physique Rad.*, 1938, **9**, 319. McConnell (H.), *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 226. Ito (K.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 3502.
[9] Haggis (G. H.), Hasted (J. B.) et Buchanan (T. J.), *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1452.
[10] Jones-Templeton, *Acta Crist.*, 1958, **11**, 484.
[11] Herail (F.), D. E. S., Paris, 1959. Martin (M.) et Herail (F.), *C. R. Acad. Sc.*, 1959, **248**, 1994.
[12] *J. Phys. Chem.*, 1958, **62**, 1494.
[13] Mavel (G.), *J. Physique Rad.*, 1959, **20**, 834.
[14] Mavel (G.), *C. R. Acad. Scie.*, 1959, **249**, 1753.

ÉTUDE OPTIQUE A BASSE TEMPÉRATURE DES ALUNS DE CHROME ET DE POTASSIUM MAGNÉTIQUEMENT DILUÉS

Par C. ANCENOT et L. COUTURE,
Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S., Bellevue.

Résumé. — L'étude optique des aluns de chrome et de potassium pur et magnétiquement dilués (remplacement des ions Cr^{3+} par des ions Al^{3+}) a été faite par deux méthodes : observation des cristaux entre polaroïds croisés, étude des spectres d'absorption de l'ion Cr^{3+} dans la région du rouge où cet ion présente un certain nombre de raies d'absorption relativement fines.
Cette étude a permis de montrer que, à basse température, les cristaux étudiés, qui tous ont subi un changement de phase, se séparent en trois classes qui diffèrent par leurs propriétés cristallographiques et leurs spectres. Ces trois classes correspondent à $n \leqslant 0{,}3$; $n = 0{,}53$; $n \geqslant 1{,}4$, n étant le rapport du nombre d'ions Al^{3+} au nombre d'ions Cr^{3+} contenus dans le cristal.
Tous ces aluns, refroidis rapidement, ont au contraire le même spectre à basse température et présentent, dans un état métastable, une structure cristalline semblable à la structure stable au-dessus des points de transition.

Abstract. — Diluted chromium potassium alums (in which the Cr^{3+} ions have been substituted by Al^{3+} ions) are studied by two optical methods : observation between crossed polaroïds, and absorption spectra of the Cr^{3+} ion in the red part of the visible region.
All the crystals exhibit a phase transformation. The crystals separate, at low temperature, into three classes which are different as regard to their crystallographic and optical properties. These classes correspond respectively to $n \leqslant 0.3$; $n = 0.53$; $n \geqslant 1.4$, where n is the ratio of the number of Al^{3+} ions to the number of Cr^{3+} ions in the crystal.
When the crystals are quenched by rapid cooling they are in a metastable state and all of them exhibit the same spectrum.

I. Introduction.

— L'alun de chrome et de potassium est une des substances qui ont été le plus étudiées à basse température. Cependant les résultats de ces études sont loin d'être satisfaisants. Différentes méthodes conduisent à des valeurs différentes pour des grandeurs telles que la séparation du niveau de base de l'ion paramagnétique Cr^{3+} ou la chaleur spécifique à basse température. Les résultats peuvent même dépendre des échantillons étudiés (H. C. Kramers, D. Bijl, C. J. Gorter, 1950).

La dilution, d'autre part, (substitution d'ions Al^{3+} aux ions Cr^{3+}) change beaucoup les propriétés du cristal : le temps de relaxation paramagnétique, par exemple, est très différent pour les cristaux dilués et non dilués (D. Bijl, 1941 ; L. C. Van der Marel, J. Van den Brock, C. J. Gorter, 1958).

Une étude optique antérieure de l'alun de chrome et de potassium a montré l'existence d'un changement de phase à 60 °K et l'influence de la vitesse de refroidissement du cristal sur son état physique à basse température (L. Couture, 1957).

Le présent article rend compte d'une étude semblable faite sur les aluns de chrome et de potassium dilués ; treize cristaux de dilutions différentes ont été étudiés.

II. Dispositifs expérimentaux.

— 1. Préparation des cristaux. — Nous avons préparé des monocristaux de dilutions différentes par évaporation lente, à température constante, de solutions neutres. Ces solutions étaient obtenues par mélange de volumes déterminés de solutions saturées à 15 °C d'alun de chrome et de potassium d'une part et d'alun d'aluminium et de potassium, d'autre part. Le tableau I indique les différentes valeurs du rapport V/V' de ces volumes pour les échantillons obtenus. Certains des cristaux ont été dosés chimiquement de façon à déterminer le rapport $1 : n$ du

TABLEAU I

Rapport des volumes de solution saturée a 15 °C et rapport correspondant des nombres d'ions dans les cristaux

V/V'	$1 : n$
1/0	1 : 0
1/0,01	
1/0,02	
1/0,05	
1/0,1	
1/0,2	1 : 0,07 ± 0,02
1/0,5	1 : 0,3
1/1	1 : 0,53 ± 0,02
1/2	1 : 1,4 ± 0,4
1/5	
1/10	
1/20	
1/40	
1/100	
1/∞	1 : ∞

nombre d'ions Cr^{3+} au nombre d'ions Al^{3+} contenus dans le cristal. Les résultats des analyses sont donnés dans la seconde colonne du tableau I (¹).

2. Méthodes d'étude. — Les monocristaux ont été taillés en forme de plaques dont l'épaisseur variait entre 3,5 mm et 7 mm. Ces cristaux étaient placés dans un cryostat de verre, sur un support auquel était fixée également l'une des soudures d'un couple thermoélectrique.

Après un prérefroidissement lent jusqu'au voisinage de 77 °K, les cristaux étaient refroidis, jusqu'à 20 °K, avec des vitesses variant entre 0,03 degrés par seconde et 20 degrés par seconde. A la température de 20 °K les cristaux baignaient dans l'hydrogène liquide ; on maintenait des températures intermédiaires entre 20 °K et 77 °K par l'apport d'hydrogène gazeux froid ; les fluctuations de température au cours d'une expérience étaient inférieures à 1 °K, entre 45 °K et 77 °K.

Deux méthodes d'études optiques ont été employées : l'observation des cristaux placés entre polaroïds croisés, d'une part, et, d'autre part, la photographie des spectres d'absorption dans la région spectrale voisine de 6 700 Å où les ions Cr^{3+} de l'alun présentent des raies d'absorption relativement fines. La dispersion spectrale utilisée était égale à 0,83 Å/mm.

III. **Résultats expérimentaux.** — Les expériences effectuées montrent que les propriétés optiques des cristaux dilués ne varient pas de façon continue en fonction de la dilution. Parmi les cristaux étudiés, les aluns peu dilués d'une part, les aluns très dilués (²) d'autre part, forment deux groupes dont les propriétés sont bien distinctes. Des aluns de dilution intermédiaire présentent aussi des comportements particuliers. Nous envisagerons successivement les résultats relatifs à ces différentes dilutions.

1. Aluns peu dilués ($n \leqslant 0,07$).

Observations optiques. — Les cristaux de cet ensemble sont optiquement isotropes à température ordinaire (phase I). A 60 ± 2 °K pour l'alun de chrome pur, et à des températures voisines pour les aluns dilués, il se produit un changement de phase. La phase II, stable au-dessous du point de transition est biréfringente. Le monocristal reste entier mais n'est pas homogène : la biréfringence varie d'un point à un autre de la lame. Les lignes neutres d'une plaque parallèle à une face du cube sont cependant toujours parallèles aux autres faces du cube. L'hypothèse d'une structure polycristalline comprenant des microdomaines de symétrie orthorhombique ou quadratique s'accorde avec ces faits.

Le changement de phase ne se produit pas

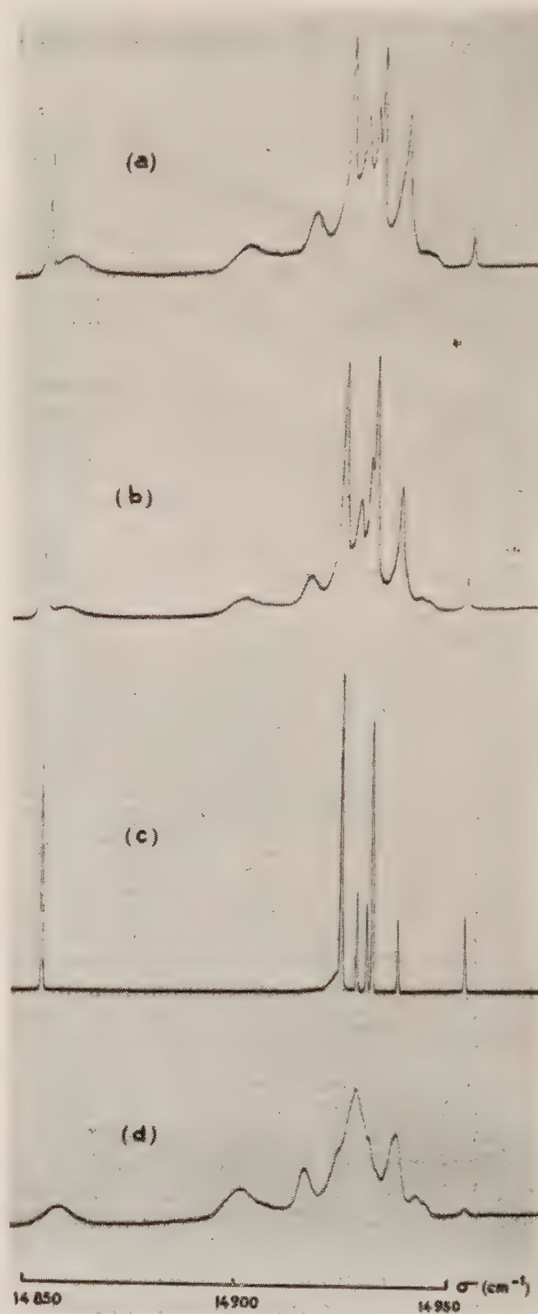


Fig. 1. — Spectres à 20 °K de cristaux pour lesquels $n \leqslant 0,3$:
a) Cristal 1 : n = 1 : 0,3, refroidissement lent.
b) Cristal 1 : n = 1 : 0,07, refroidissement lent.
c) Cristal 1 : n = 1 : 0, refroidissement lent.
d) Cristal 1 : n = 1 : 0, refroidissement rapide.

(¹) Nous tenons ici à adresser nos remerciements à Monsieur C. Duval, les analyses chimiques ayant été faites dans son laboratoire.

(²) Nous désignerons par aluns très dilués pour des raisons de commodité de langage, les aluns pour lesquels on a $n \geqslant 1,4$, bien que de telles dilutions soient généralement considérées comme étant assez faibles.

lorsque l'abaissement de température des cristaux est très rapide au voisinage du point de transition. Les cristaux sont alors optiquement isotropes jusqu'à la plus basse température utilisée, c'est-à-dire 20° K, et la phase I se conserve dans un état métastable.

Spectres d'absorption. — La phase II de l'alun de chrome pur (L. Couture, 1957) présente à 20 °K un spectre de raies fines (*fig.* 1*c*). Le cristal trempé par un refroidissement rapide a, à 20 °K, un spectre tout différent du précédent, présentant des raies très larges (*fig.* 1*d*) et analogue à celui de la phase I au-dessus du point de transition.

Le cristal dilué pour lequel $n = 0,07$, refroidi lentement jusqu'à 20 °K (*fig.* 1*b*), présente à la fois les raies, très élargies, caractéristiques de la phase II du cristal non dilué, et les raies caractéristiques de la phase I (*fig.* 1*c* et 1*d*). Un tel spectre est en tout point semblable au spectre du cristal non dilué à une température très peu inférieure à celle du point de transition. Ces phénomènes peuvent s'interpréter par l'existence au-dessous du point de transition, pour l'alun non dilué, et la persistance à basse température, pour les aluns peu dilués, d'une solution solide d'une phase dans l'autre. Par trempe du cristal $n = 0,07$ on obtient un spectre semblable à celui de l'alun pur trempé. Les longueurs d'onde λ, les nombres d'onde σ, les largeurs approximatives l des raies des spectres de la figure 1*b*, *c* et *d* sont donnés dans le tableau II.

TABLEAU II

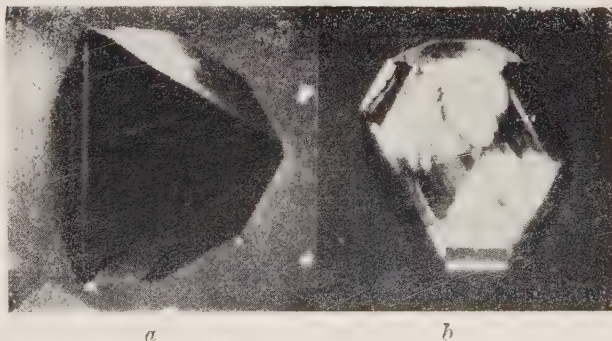
SPECTRES A 20 °K DES ALUNS PEU DILUÉS

V/V'	$1 : n$	REFROIDISSEMENT	λ (Å)	σ (cm^{-1})	l (cm^{-1})	INTENSITÉ
1/0	1 : 0	lent	6 728,48	14 858,1	0,5	TF
			6 698,04	14 925,6	0,5	TF
			6 696,46	14 929,2	0,5	F
			6 695,49	14 931,3	0,5	F
			6 694.92	14 932.6	0.5	TF
			6 692,33	14 938.4	0,5	F
			6 685.61	14 953.4	0.5	F
1/0	1 : 0	rapide	6 726,1	14 863	6	f
			6 707,6	14 904	7,5	m
			6 701,3	14 918	3.5	m
			6 696.1	14 930	6,5	TF
			6 692.2	14 939	3.5	m
			6 690.1	14 943	4	tf
			6 689,1	14 946		tf
			6 685.2	14 954	2	tf
1/0,2	1 : 0,07	lent	6 728.46	14 858.1	1	m
			6 726.2	14 863	7	f
			6 707,9	14 904	8.5	f
			6 701.33	14 918.4	4	f
			6 698.04	14 925.6	1,2	TF
			6 696.50	14 929.1	1,2	m
			6 695.52	14 931,2	0,6	m
			6 694.94	14 932,6	0.6	TF
			6 692,38	14 938.3	1.4	F
			6 690.1	14 943	4.5	f
			6 685.63	14 953.3	0,7	f

Une évaluation qualitative des intensités relatives est donnée par les initiales suivantes : TF, très forte ; F, forte ; m, moyenne ; f, faible ; tf, très faible.

2. ALUNS TRÈS DILUÉS ($n \geqslant 1,4$).

Observations optiques. — Malgré la symétrie cubique de leur forme extérieure ces cristaux ne sont pas optiquement isotropes à température ordinaire ; ce fait avait déjà été observé (P. Groth, 1908). La figure 2 montre l'aspect comparé de deux cristaux observés entre polariseurs croisés. L'un d'eux, pour lequel $V/V' = 1/0.2$ est optiquement isotrope, l'autre, pour lequel $V/V' = 1/5$ est aniso-



a *b*

FIG. 2. — Photographie de cristaux entre polaroïds croisés : *a*) Cristal $V/V' = 1/0.2$. *b*) Cristal $V/V' = 1/5$.

trope et formé de 6 domaines ; pour chacun des domaines l'une des lignes neutres est parallèle à l'arête de l'octaèdre qui le limite. L'aspect des cristaux observés perpendiculairement à une face de l'octaèdre reste inchangé par abaissement de température jusqu'à 20 °K.

Spectres d'absorption. — Les spectres d'absorption des phases cristallines stables à 20 °K ne varient en fonction de la dilution que par un affinement des raies (voir *fig.* 3). Dans le cristal pour lequel $n = 1{,}4$ la largeur des raies est telle que la

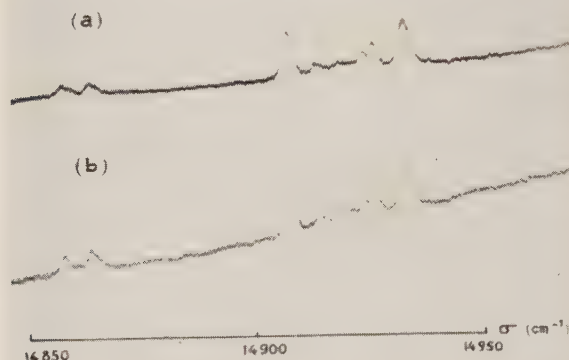


Fig. 3. — Spectres à 20 °K de cristaux pour lesquels $n \geqslant 1{,}4$:
a) Cristal $V/V' = 1/5$, refroidissement lent.
b) Cristal $V/V' = 1/20$, refroidissement lent.

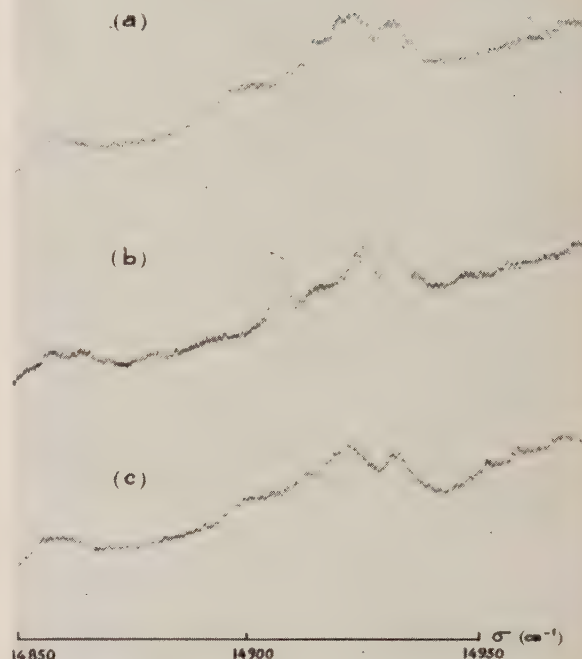


Fig. 4. — Spectres d'absorption du cristal pour lequel $V/V' = 1/5$:
a) 59 °K, refroidissement lent.
b) 50 °K, refroidissement lent.
c) 20 °K, refroidissement rapide.

résolution de certaines raies voisines ne peut plus se faire.

Ces spectres sont très différents de ceux des aluns peu dilués obtenus dans les mêmes conditions (comparer la figure 3 et la figure 1*c*).

Les résultats des mesures sont donnés dans le tableau III.

L'étude en fonction de la température, faite pour les cristaux $V/V' = 1/2$ et $1/5$, révèle une transformation brusque des spectres indiquant l'existence d'un changement de phase (voir *fig.* 4*a* et 4*b*). Le point de transition est situé

entre 50 °K et 59 °K pour le cristal $V/V' = 1/5$

et

entre 40 °K et 50 °K pour le cristal $V/V' = 1/2$.

Par trempe on obtient, à 20 °K, un spectre semblable à celui du cristal au-dessus du point de transition (cf. *fig.* 4*a* et *c*), analogue à celui du cristal pur trempé.

3. Aluns de dilutions intermédiaires.

A. *Alun* $n = 0{,}3$ ($V/V' = 1/0{,}5$). — A température ordinaire, comme les cristaux plus dilués, ce cristal est optiquement anisotrope et présente des macles par pseudo-symétrie. Mais il devient isotrope, par refroidissement, vers 60 °K ; en poursuivant le refroidissement on obtient, avant 50 °K, une phase biréfringente non homogène, dont l'aspect est semblable à celui des cristaux moins dilués. On peut voir sur la figure 1 l'analogie entre le spectre de cette phase (*fig.* 1*a*) et ceux des cristaux moins dilués (*fig.* 1*b* et *c*).

La trempe de ce cristal se produit plus facilement que celle des cristaux moins dilués et donne le spectre caractéristique des cristaux trempés.

B. *Alun* $n = 0{,}53$ ($V/V' = 1/1$). — Comme le cristal précédent, ce cristal, anisotrope à température ordinaire, présente un changement de phase qui le rend isotrope ; mais cette transformation se fait à température plus basse (45 °K) et n'est suivie d'aucune autre, même pour les vitesses de refroidissement les plus faibles que nous ayons employées, et qui étaient nécessaires pour que la transformation à 45 °K se produise. Le spectre d'absorption du cristal anisotrope est analogue à celui de la phase I de l'alun pur ; le spectre du cristal isotrope s'en distingue nettement par une variation de l'intensité relative des deux raies les plus intenses (voir *fig.* 5*a* et *b*). Par trempe du cristal on obtient, à basse température, la phase anisotrope et le spectre correspondant à ceux des

TABLEAU III

(Spectres a 20 °K)

V/V'	1 : *n*	Refroidissement	λ (Å)	σ (cm⁻¹)	*l* (cm⁻¹)	Intensité
1/2	1 : 1,4	lent	6 725,9	14 864	10,5	m
			6 705,2	14 910	6	m
			6 702	14 917	7	m
			6 698,1	14 925	10	F
			6 694,1	14 934	4	F
		rapide	6 726	14 864	13	f
			6 708,5	14 902	12	f
			6 705	14 910	6	tf
			6 702	14 917	7	m
			6 698,5	14 925	9	F
			6 694,2	14 934	6	m
1/5		lent	6 726,7	14 862	3	f
			6 724,1	14 868	3	f
			6 705,6	14 908,8	3,1	m
			6 703	14 915	4	f
			6 701	14 919	4	f
			6 698,6	14 924,4	1,8	f
			6 697,6	14 926,6	1,8	f
			6 694,6	14 933,3	2,7	m
1/10		lent	6 727,1	14 861,2	1,1	f
			6 724,5	14 866,9	1,1	f
			6 705,8	14 908,4	1,1	m
			6 703	14 915		f
			6 701	14 919		f
			6 698,8	14 923,9	0,9	f
			6 697,8	14 926,2	0,9	f
			6 695,1	14 932,2	1,8	m

TABLEAU IV

(Spectres a 20 °K)

V/V'	1 : *n*	Refroidissement	λ (Å)	σ (cm⁻¹)	*l* (cm⁻¹)	Intensité
1/0,5	1 : 0,3	lent	6 728,51	14 858,1	0,9	m
			6 726,0	14 864	7	f
			6 708,0	14 904	9	f
			6 701,47	14 918,0	5	f
			6 698,09	14 925,5	1,7	TF
			6 696,50	14 929,1	1,7	m
			5 695,57	14 931,1	1,2	m
			6 694,95	14 932,5	1,2	TF
			6 692,36	14 938,3	2,5	F
			6 690	14 943	5	f
			6 685,72	14 953,2	0,7	f
1/1	1 : 0,53	lent	6 725,7	14 864	7,5	f
			6 708	14 903	7	f
			6 705	14 910	7	f
			6 701,7	14 917	6,5	m
			6 697,0	14 928	9	F
			6 693,0	14 937	4,5	TF
			6 690,5	14 942	5	tf
1/1	1 : 0,53	rapide	6 726,0	14 864	6,5	f
			6 707,8	14 904	9	m
			6 701,5	14 918	5	m
			6 696,4	14 929	8	TF
			6 692,5	14 938	4	F
			6 690,5	14 942	4	tf
			6 685,4	14 954	5	tf

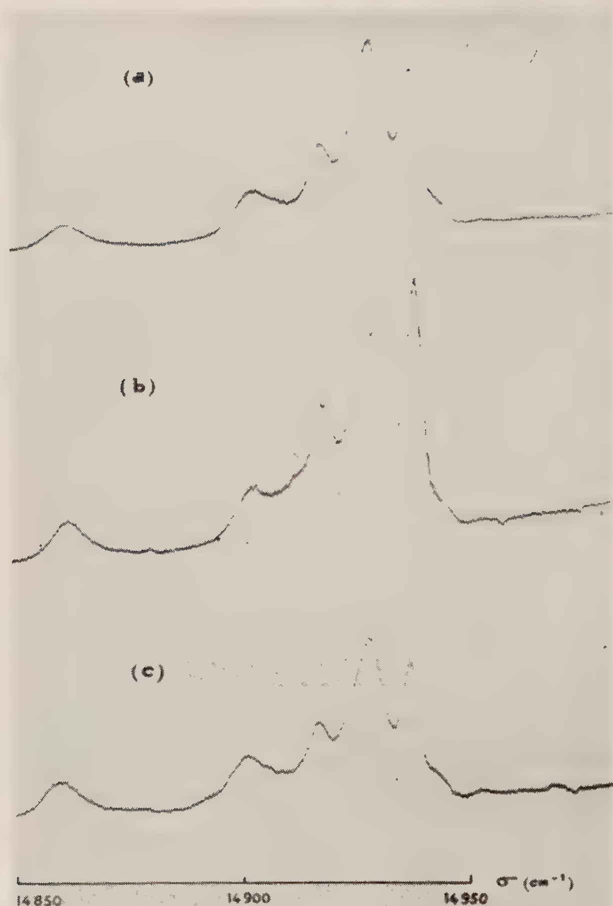


Fig. 5. — Spectres d'absorption du cristal pour lequel $n = 0{,}53$:
a) 50 °K, refroidissement lent.
b) 20 °K, refroidissement lent.
c) 20 °K, refroidissement rapide.

cristaux trempés (*fig.* 5*c*). Les caractéristiques des spectres de ces deux derniers cristaux se trouvent dans le tableau IV (voir p. 51).

IV. **Discussion des résultats expérimentaux.** — On ne peut séparer, dans les spectres d'absorption optiques, les contributions respectives apportées par les ions Cr^{3+} occupant des sites différents dans la maille ; cependant à chaque structure cristalline correspond un spectre d'absorption optique ayant des raies dont les fréquences, les intensités relatives et les largeurs sont caractéristiques. Toute modification cristalline entraîne une modification très nette du spectre d'absorption optique : les niveaux excités de l'ion paramagnétique Cr^{3+} varient en effet beaucoup avec le champ cristallin entourant cet ion.

Le tableau V donne une vue d'ensemble des domaines d'existence des phases stables des aluns dilués et de leurs propriétés de symétrie optique,

TABLEAU V

Positions relatives des domaines de stabilité des différentes phases

T \ n	≤ 0,07	= 0,3	= 0,53	≥ 1,4
jusqu'à 300 °K	Is	An	An	An
60 °K	μ	Is	An	An
jusqu'à 20 °K	μ	μ	Is	An

Is, désigne une phase optiquement isotrope, An, une phase optiquement anisotrope, μ, une phase biréfringente non homogène.
L'échelle de température n'est qu'approximative.

pour différentes valeurs de la constante de dilution n, et en fonction de la température T.

Les phases possédant des spectres d'absorption optiques semblables sont représentées, dans ce tableau, par des zones portant des hachures semblables.

1. A température ordinaire et jusqu'au-dessus des points de transition, les cristaux dilués sont optiquement anisotropes (An) de $n = 0{,}3$ à $n = \infty$. Cependant les spectres ne varient pas sensiblement de part et d'autre de $n = 0{,}3$ et l'on peut penser que l'apparition de l'anisotropie provient d'une modification de la structure cristalline ne concernant pas directement l'entourage des ions Cr^{3+}. Cette anisotropie, qui ne s'est pas manifestée dans l'analyse aux rayons X de l'alun d'aluminium et de potassium (H. Lipson, C. A. Beevers, 1935) peut être due à l'orientation des molécules d'eau.

2. A basse température leurs propriétés cristallographiques séparent les cristaux en trois classes selon la dilution :

a) Les cristaux peu dilués ($n \leqslant 0{,}3$) présentent une phase non homogène (μ) ; on peut penser qu'ils sont formés de microdomaines de symétrie orthorhombique ou quadratique dont les axes restent parallèles aux axes binaires de la forme stable à température ordinaire.

b) La deuxième classe est représentée dans notre étude par un seul échantillon correspondant à $n = 0{,}53$. Au-dessous de 45 °K le cristal est homogène et optiquement isotrope (Is).

c) Les cristaux très dilués ($n \geqslant 1{,}4$) sont optiquement anisotropes (An) mais ont une structure

homogène (bien qu'un cristal présente souvent, comme à température ordinaire, six domaines d'orientation différente).

On retrouve dans les spectres d'absorption optiques la même classification. Les cristaux peu dilués ($n \leqslant 0,3$) et très dilués ($n \geqslant 1,4$) ont des spectres tout à fait différents. Ces spectres ont des raies très fines pour des dilutions extrêmes. Le cristal pour lequel $n = 0,53$ a un spectre formé de raies très larges, et semblable au spectre des cristaux trempés, sauf pour la présence d'une raie beaucoup plus intense à 14 937 cm^{-1}.

Les mesures de résonance paramagnétique (B. Bleaney, 1950) donnent la valeur de la séparation du niveau d'énergie de l'état fondamental de l'ion Cr^{3+} due au champ cristallin. Pour l'alun non dilué Bleaney a observé une modification du spectre due au changement de phase, et montré l'existence à basse température de deux familles d'ions Cr^{3+}. Pour l'alun dilué ($n = 1\,000$) la disparition de certaines raies du spectre de résonance paramagnétique peut s'interpréter par le fait qu'elles deviendraient très floues, la séparation du niveau de base variant d'un ion Cr^{3+} à un autre. Notons cependant que les raies du spectre optique des cristaux dilués sont relativement fines et que leur finesse croît avec la dilution.

La division en trois classes selon la dilution apparaît dans les mesures de relaxation paramagnétique : l'alun non dilué d'une part, l'alun pour lequel $n = 1,15$, d'autre part, et enfin les cristaux pour lesquels $n \geqslant 2$ ont des paramètres de relaxation paramagnétique différents. Pour les cristaux tels que $n \geqslant 2$ ($n = 2$; 12 et 20), correspondant à notre troisième classe, les paramètres de relaxation dépendent très peu de la concentration, en accord avec la théorie de Van Vleck.

Notons cependant que les spectres des cristaux peu ou très dilués se trouvent dans la même région optique et ne diffèrent que par le détail, tandis que les temps de relaxation sont d'un ordre de grandeur différent. Van der Marel, Van den Broek et Gorter (1958) suggèrent la possibilité qu'il existe, dans le phénomène d'échanges d'énergie déterminant le temps de relaxation, un étranglement différent de celui qui concerne les échanges directs d'énergie entre le système de spin et les vibrations du réseau en interaction avec lui. Il n'est pas impossible que la structure cristalline non homogène des aluns peu dilués intervienne, comme le suggère le fait que, pour ces cristaux, le temps de relaxation varie avec l'échantillon étudié ou par recristallisation (H. C. Kramers, D. Bijl, C. J. Gorter, 1950).

D. Bijl (1949) a montré que la conductivité thermique à basse température de l'alun pur dépend de la vitesse de refroidissement du cristal, même pour des vitesses de refroidissement très faibles à partir desquelles n'apparaissent plus de variation dans les spectres. Là aussi peut intervenir la structure cristalline non homogène de l'alun de chrome et de potassium, certaines propriétés, par exemple la taille de microdomaines, pouvant varier avec la vitesse de refroidissement au voisinage du changement de phase.

3. Par refroidissement rapide des cristaux, on obtient, à basse température, dans un état métastable, les phases stables au-dessus du point de transition. Elles présentent le même spectre de raies très larges, quelle que soit la dilution. Les valeurs correspondantes des paramètres de relaxation et les spectres de résonance paramagnétique ne sont pas connus et il serait intéressant de les déterminer.

La trempe se produit plus facilement pour des cristaux n'ayant jamais subi de changement de phase. Pour les cristaux peu dilués la facilité de trempe croît avec la dilution.

On peut penser, les propriétés des phases cristallines variant très vite en fonction de la dilution dans le domaine de dilution allant de $n = 0$ à $n = 1,4$, que les interactions magnétiques des ions Cr^{3+} jouent un certain rôle dans la formation des phases cristallines et dans leur transformation par variation de température.

V. **Conclusion.** — Nous avons étudié les domaines d'existence des diverses phases cristallines des aluns de chrome et de potassium dilués. A basse température les aluns dilués se séparent, s'ils sont refroidis lentement, en trois classes selon leur dilution. Refroidis rapidement ils ne forment qu'une seule classe, différente des trois précédentes et reproduisant, dans un état métastable, les structures cristallines stables à température plus élevée.

Le fait que la phase stable à basse température pour les aluns de dilution $n \leqslant 0,3$ n'est pas homogène permet d'expliquer que certaines propriétés telles que le temps de relaxation paramagnétique, ou la conductivité thermique dépendent du passé du cristal et en particulier de la vitesse de refroidissement.

Manuscrit reçu le 21 juillet 1959.

BIBLIOGRAPHIE

Bijl (D.), *Physica*, 1941, **8**, 497.
Bijl (D.), *Physica*, 1949, **14**, 684.
Bleaney (B.), *Proc. Roy. Soc.*, 1950, A **204**, 203.
Couture (L.), *C. R. Acad. Sc. Fr.*, 1957, **245**, 515.
Groth (P.), Chemische Krystallographie, Leipzig, 1908, II, 567.
Kramers (H. C.), Bijl (D.) et Gorter (C. J.), *Physica*, 1950, **16**, 65.
Lipson (H.) et Beevers (C. A.), *Proc. Roy. Soc.*, London, 1935, A **148**, 664.
Van der Marel (L. C.), Van den Broek (J.), et Gorter (C. J.), *Physica*, 1958, **24**, 101.

SUR L'ABSORPTION DES MÉSONS π^+ D'ÉNERGIE VOISINE DE 50 MeV PAR LES NOYAUX DE CARBONE

Par JEANNE LABERRIGUE-FROLOW
Laboratoire de Physique Nucléaire, Orsay

et

M. P. BALANDINE et S. Z. OTVINOVSKI,
Laboratoire des Problèmes Nucléaires,
Institut Unifié des Recherches Nucléaires, Doubna (U. R. S. S.).

Résumé. — Étude, à l'aide d'une chambre à bulles à propane, des étoiles dues à l'absorption des mésons π^+ d'énergie 50 ± 20 MeV par les noyaux de carbone. La section efficace de création de telles étoiles a été trouvée égale à 145 ± 36 mb. La répartition des étoiles en fonction du nombre de branches indique un nombre moyen de branches de 2,6 ± 0,3. On note une anisotropie dans la répartition angulaire des branches par rapport à la direction des mésons π^+ incidents. Cette anisotropie est vraisemblablement due principalement à une diffusion des mésons π^+ sur des nucléons à l'intérieur du noyau, précédant leur absorption.

On donne la répartition des étoiles à deux branches en fonction de l'angle entre les deux branches.

Abstract. — Stars due to absorption of π^+ mesons of energy 50 ± 20 MeV in carbon nuclei are studied by means of a propane bubble chamber. The cross section is found to be 145 ± 36 mb. The distribution of these stars as a function of the number of prongs indicates a mean number of prongs 2.6 ± 0.3.

There is a noticeable anisotropy in the angular distribution of prongs relative to the direction of the incoming π^+. The fundamental reason of this assymetry is, probably, due to quasi-elastic scattering of the π^+ on nucleons inside the nucleus before its absorption. The distribution of two prongs stars as a function of the angle between the two prongs is given.

Au cours du dépouillement des clichés obtenus dans l'étude de la désintégration $\pi^+ \rightarrow \mu^+ \rightarrow e^+$ [1] à l'aide d'une chambre à bulles à propane (φ = 90 mm, h = 70 mm) [2], il est apparu qu'en plus des désintégrations $\pi^+ \rightarrow \mu^+ \rightarrow e^+$ avait été enregistré un nombre important d'interactions des π^+ sur C.

Il nous paraît intéressant de donner ici le caractère des étoiles dues à l'absorption des mésons π^+ de faible énergie par les noyaux de carbone observés dans la chambre à bulles à propane. Les données antérieures sur les interactions inélastiques des π^+ de faible énergie avec les noyaux complexes étaient en effet soumises à des limitations dues aux méthodes utilisées.

Les études faisant appel aux méthodes de compteurs à scintillations [3-4-5] consistaient en des mesures d'atténuation du faisceau et ne permettaient pas de distinguer l'absorption des autres processus inélastiques.

Les études faites à l'aide des émulsions nucléaires [6-7-8] ne permettaient pas de déterminer le noyau avec lequel l'interaction s'était produite.

Celles enfin qui faisaient appel aux chambres de Wilson [9-10], utilisant des cibles de carbone d'épaisseur finie, absorbant des particules de faible énergie, se limitaient à l'étude des étoiles aux branches énergiques (protons d'énergie supérieure à 40 MeV) pour [10] la distinction entre absorption et les autres chocs inélastiques étant ainsi difficile.

La chambre à bulles à propane, où le noyau cible pur est dans le sein même du détecteur et où peuvent être décelés des protons d'énergie au moins égale à 3 MeV dont le parcours est de 0,5 mm dans le propane, connaît des limites moindres. C'est la méthode utilisée par Van Gan Tchian et al. [11] à l'Institut Unifié de Recherches Nucléaires pour étudier l'interaction des π^+ d'énergie plus élevée : 250-270 MeV, avec les noyaux de carbone.

Les données que nous avons obtenues peuvent compléter les résultats déjà connus, il est également intéressant de les comparer à celles obtenues par Van Gan Tchian et al. [11].

Le schéma expérimental, dont le détail est donné dans [1] était essentiellement le suivant :

Les mésons π^+ utilisés étaient produits dans la direction du faisceau incident par la réaction $p + p \rightarrow \pi^+ + d$, induite dans une cible de polyéthylène de 30 cm de longueur, bombardée par des protons de 670 MeV (faisceau extérieur du synchrocyclotron de l'Institut Unifié de Recherches Nucléaires).

Le faisceau de mésons éjectés de la cible était dévié par un électroaimant et arrivait dans le hall

du faisceau en traversant, dans un collimateur, le mur de protection en béton de 4 mètres d'épaisseur.

Avant de pénétrer dans la chambre à bulles, les mésons étaient ralentis par un absorbant de cuivre (122 gr/cm²) ; d'énergie initiale 273 MeV, ils avaient ainsi dans la chambre une énergie moyenne de 50 ± 20 MeV (l'erreur a été évaluée par l'analyse de la courbe de parcours dans le cuivre obtenue à l'aide de scintillateurs et compte tenu de la perte d'énergie dans le propane de la chambre).

Les clichés étaient dépouillés et étudiés à l'aide d'un reprojecteur permettant la mesure des coordonnées spatiales des trajectoires de particules chargées sur des clichés stéréoscopiques [12].

Afin d'éliminer les biais expérimentaux on délimitait à l'intérieur de la chambre une zone de 6 cm de diamètre et on ne relevait que les interactions des mésons π^+ se produisant dans cette région. On avait affaire, évidemment, aux interactions avec les noyaux d'hydrogène, aussi bien qu'avec ceux de carbone.

La diffusion élastique des mésons π^+ sur l'hydrogène était identifiée lorsque les angles mesurés satisfaisaient aux relations cinématiques relatives à ce processus.

Les étoiles retenues à l'examen étaient créées avec ou sans absorption du méson π^+.

Il n'y avait manifestement pas eu absorption du méson π^+ pour les étoiles dont une branche avait l'allure caractéristique d'une désintégration $\pi^+ \to \mu^+ \to e^+$.

Nous avions, pour les autres cas, la certitude d'être en présence du processus d'absorption : soit parce que toutes les branches s'arrêtant dans la chambre, aucune d'entre elles n'était un méson π^+, soit, dans le cas où une au moins des branches sortait de la chambre, à l'aide de considérations cinématiques :

On déterminait la longueur de chaque branche et on supposait que la plus longue était la trace d'un méson π^+ (les autres étant celles de protons) ; si la densité de bulles n'augmentait pas à la fin de cette trace on ajoutait à sa longueur visible 1,5 cm de trace très ionisée qu'aurait obligatoirement parcouru un π^+ avant de s'arrêter.

On déterminait ainsi l'énergie minimum libérée par les particules chargées de l'étoile. On admettait qu'il y avait eu absorption du π^+ si —, additionnée de l'énergie de liaison du noyau de carbone, cette énergie était supérieure de 70 MeV à l'énergie de liaison du noyau résiduel (parmi tous les noyaux résiduels possibles on choisissait celui dont l'énergie de liaison était la plus voisine de celle du carbone) ou si — cette condition n'étant pas remplie, toutes les traces sortantes accusaient un noircissement important sur une longueur suffisamment grande pour ne pas pouvoir être celle d'un méson π^+.

Il va de soi que nous ne distinguions pas de l'absorption les quelques cas possibles d'échange de charge. Ceci n'influe pas sur le caractère de nos résultats puisque, pour de telles énergies des mésons π^+ la limite supérieure de la section efficace de ce processus n'est que de quelques milli-

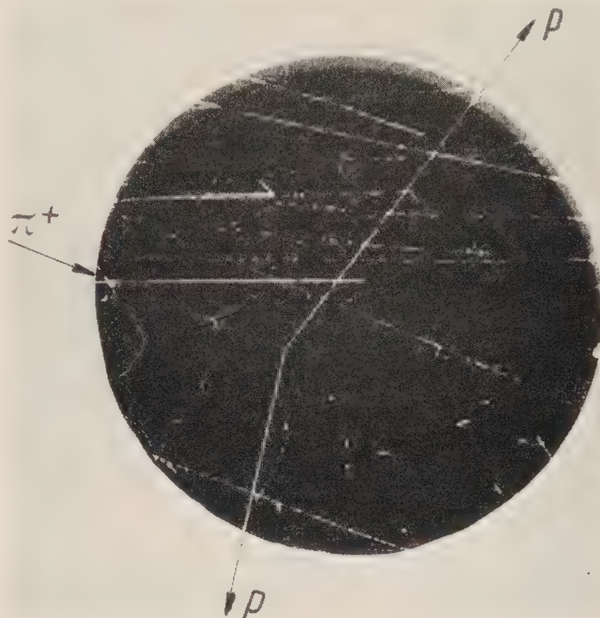


Fig. 1. — Étoile à deux branches due à l'absorption d'un méson π^+ par un noyau de carbone.

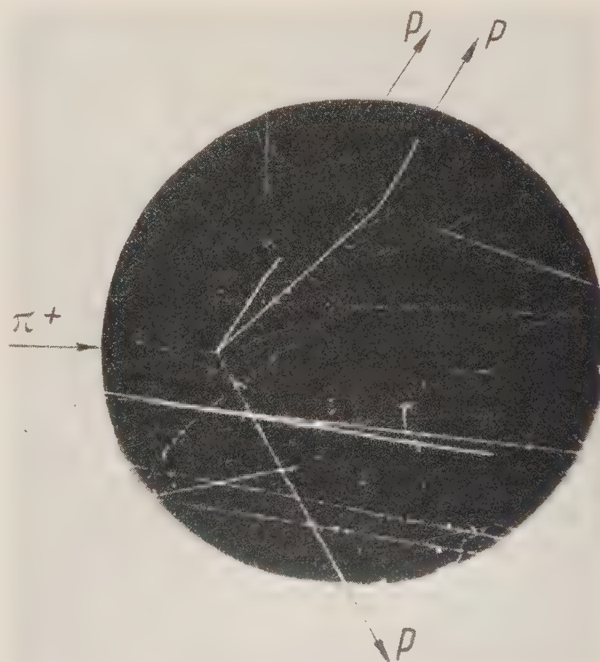


Fig. 2. — Étoile à trois branches due à l'absorption d'un méson π^+ par un noyau de carbone.

barns [13], c'est-à-dire moins de quelques pour cent de la section efficace d'absorption.

Les étoiles restantes qui ne rentraient dans aucune des catégories énoncées étaient classées comme « douteuses ». Des photographies typiques d'étoiles dues à l'absorption des mésons π^+ sont reproduites figures 1 et 2.

Dans les 2 360 clichés stéréoscopiques étudiés on a trouvé 180 étoiles dues certainement à l'absorption des mésons π^+ par les noyaux de carbone. 8 d'entre elles avaient un nombre de branches mal déterminé. En outre on a trouvé 65 autres étoiles « douteuses » d'après nos critères. En supposant que la moitié de ces étoiles « douteuses » sont créées avec absorption du méson π^+ par le noyau de carbone et en tenant compte de la proportion de mésons π^+ présents dans le faisceau (proportion déterminée à l'aide de la courbe d'absorption des mésons dans le cuivre) — nous obtenons une section efficace de 145 $\pm$ 36 mb pour l'absorption des mésons π^+ d'énergie 50 $\pm$ 20 MeV par les noyaux de carbone. Notre résultat est en accord, en ordre de grandeur, avec celui de Lederman [10].

L'histogramme de la figure 3 donne la répartition des étoiles en fonction du nombre de branches, étant entendu que nous décelons des trajectoires dont le parcours minimum correspond à celui des protons d'énergie égale à 3 MeV, et en supposant que la moitié des cas douteux se rapportent à l'absorption des π^+. L'erreur sur les points expérimentaux est calculée en tenant compte de l'erreur statistique et de la présence des cas douteux, source principale d'erreurs pour les étoiles à une ou deux branches.

Sur la même figure est portée la répartition analogue obtenue dans le travail [11] pour 115 étoiles dues à l'absorption des mésons π^+ de 270-270 MeV par les noyaux de carbone.

On peut constater que, aussi bien dans notre travail que dans celui des autres auteurs, les étoiles à deux branches sont les plus fréquentes : plus de 40 % de toutes les étoiles, dans notre cas.

D'autre part si la répartition obtenue par Bernardini [6] est plus étalée que celle que nous avons obtenue (ce qui correspond au fait que dans les émulsions les noyaux interagissants sont plus lourds que le carbone) — celle donnée par Van Gan Tchian et al. [11] est identique dans les limites d'erreur expérimentales bien qu'obtenue avec des mésons π^+ dont l'énergie totale est de deux fois supérieure à celle des nôtres !

C'est en se basant sur l'hypothèse de l'absorption par une paire de nucléons qu'il convient sans doute d'expliquer ce fait remarquable. Doit-on supposer que dans le cas des mésons plus énergiques il se produise des effets qui se compensent ? Les nucléons émis après l'absorption sont alors relativement plus énergiques ; l'énergie moyenne qu'ils cèdent dans un choc est relativement plus importante, ce qui favorise l'éjection ultérieure hors du noyau des nucléons par cascades. Mais la section efficace d'interaction nucléaire varie avec l'énergie de sorte telle que la probabilité pour des nucléons plus énergiques d'interagir avec d'autres nucléons

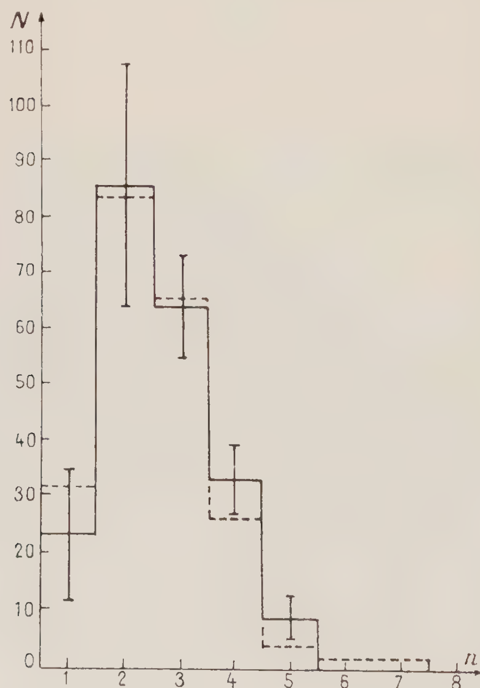


FIG. 3. — Répartition des étoiles en fonction du nombre de leurs branches. N = nombre d'étoiles, n = nombre de branches de l'étoile. Nos résultats sont portés en trait plein. L'erreur tient compte de la statistique et des cas « douteux ». En pointillé sont portées les données obtenues dans le travail [11] pour 115 étoiles dues à l'absorption des mésons π^+ d'énergie 250 à 270 MeV par les noyaux de carbone.

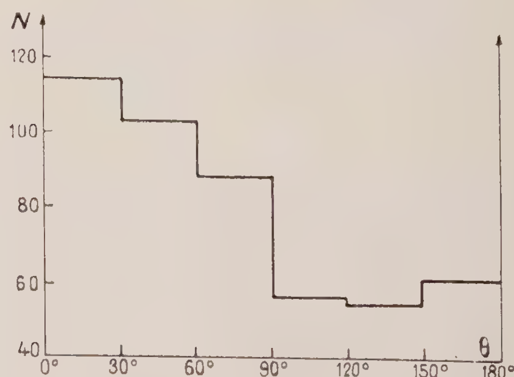


FIG. 4. — Répartition angulaire des branches par rapport à la direction du méson π^+ incident.

θ = projection de l'angle entre la direction du méson π incident et la branche sur le plan perpendiculaire aux axes optiques de la camera stéréoscopique. N = nombre de branches compris dans un intervalle d'angle θ égal à 30°.

à l'intérieur du noyau est relativement plus faible.

Notons encore que le nombre moyen de branches par étoile obtenu à partir de cette répartition est égal à $2{,}6 \pm 0{,}3$.

Pour les 172 étoiles certainement dues à l'absorption des mésons π^+ dans les noyaux de carbone, nous avons construit la répartition des branches en fonction de l'angle θ, projection de l'angle compris entre la direction du méson π^+ incident et la branche, sur le plan perpendiculaire aux axes optiques. On voit (*fig.* 4) une anisotropie notable ; le nombre N_{avant} de particules émises vers l'avant est 1,81 fois supérieur au nombre $N_{\text{arrière}}$ de particules émises vers l'arrière. La valeur $\frac{N_{\text{avant}} - N_{\text{arrière}}}{N_{\text{avant}} + N_{\text{arrière}}}$ caractérisant cette anisotropie est égale à $0{,}29 \pm 0{,}05$ pour l'ensemble des étoiles dues à l'absorption.

Les valeurs particulières de cette anisotropie correspondant aux étoiles ayant un nombre donné de branches sont données dans le tableau 1. On constate une certaine tendance à une diminution de l'anisotropie en fonction de l'augmentation du nombre de branches de l'étoile.

TABLEAU 1

Valeur de l'anisotropie $\frac{N_{\text{avant}} - N_{\text{arrière}}}{N_{\text{avant}} + N_{\text{arrière}}}$ pour des étoiles ayant différents nombres de branches.

N_{avant} = nombre de branches émises dans l'hémisphère avant par rapport à la direction du méson π^+ incident.
$N_{\text{arrière}}$ = nombre de branches émises dans l'hémisphère arrière par rapport à la direction du méson π^+ incident.

Nombre de branches dans l'étoile	1	2	3	4	5
$\frac{N_{\text{avant}} - N_{\text{arrière}}}{N_{\text{avant}} + N_{\text{arrière}}}$	$1{,}00^{+0{,}29}_{-0{,}59}$	$0{,}36^{+0{,}09}_{-0{,}1}$	$0{,}36 \pm 0{,}08$	$0{,}18 \pm 0{,}09$	$0{,}20 \pm 0{,}16$

Cet effet ne peut être lié au processus d'absorption des mésons π^+ par une paire de nucléons. Il est facile de s'en convaincre à l'aide soit des relations cinématiques, soit des données expérimentales relatives à la répartition des étoiles à deux branches en fonction de l'angle α entre les deux branches. Cette répartition met en évidence (*fig.* 5) un groupe important d'étoiles ayant un α compris entre 120°-180° qui correspond vraisemblablement au processus bien connu [6-8-11] d'absorption des mésons π^+ par une paire de nucléons. La répartition des protons de ce groupe en fonction de l'angle θ, comme le prévoient les relations cinématiques, est isotrope.

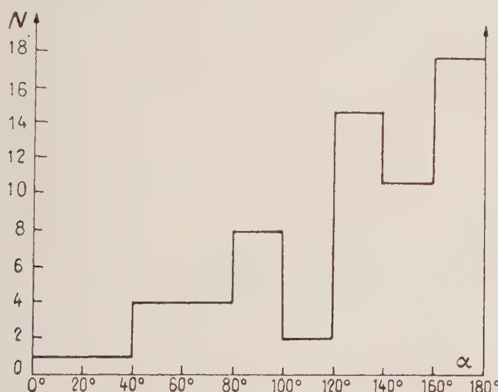


FIG. 5. — Répartition des étoiles à deux branches en fonction de l'angle compris entre les deux branches : α = angle compris entre les deux branches ; N = nombre d'étoiles à deux branches compris dans un intervalle d'angle α égal à 20°.

Il est raisonnable de supposer que la source principale de l'anisotropie est la diffusion quasi élastique des mésons π^+ sur les protons et leur diffusion avec échange de charge sur les neutrons à l'intérieur du noyau, puisqu'alors les protons ne peuvent être émis que vers l'avant par rapport à la direction du π^+ incident. D'après cette hypothèse, à côté d'étoiles créées avec l'absorption des mésons π^+ sans diffusion préliminaire sur des nucléons à l'intérieur du noyau, il doit y avoir un groupe important d'étoiles pour lesquelles les mésons π^+ subissent avant d'être absorbés une diffusion quasi élastique ou avec échange de charge. Cette représentation de la formation d'étoiles avec absorption des mésons π^+ en deux étapes est évidemment tout à fait schématique puisque la succession dans le temps de ces deux processus à l'intérieur du noyau est assez arbitraire.

Si l'on tient compte des valeurs des sections efficaces des processus $\pi^+ + p \rightarrow \pi^+ + p$, $\pi^+ + n \rightarrow \pi^0 + p$, $\pi^+ + n \rightarrow \pi^+ + n$ et des processus $\pi^- + n \rightarrow \pi^- + n$, $\pi^- + p \rightarrow \pi^0 + n$, $\pi^- + p \rightarrow \pi^- + p$, on doit s'attendre par conséquent à ce que, pour les étoiles créées avec absorption d'un méson π^-, le degré d'anisotropie $\frac{N_{\text{avant}} - N_{\text{arrière}}}{N_{\text{avant}} + N_{\text{arrière}}}$ soit sensiblement plus petit que celui que nous avons observé ici.

Nous sommes heureux de remercier ici M. Bruno

Pontecorvo pour les conseils bienveillants et constants qu'il nous a donnés.

Nous remercions aussi les différents travailleurs du laboratoire qui nous ont aidés de leur expérience, ainsi que V. A. Moissenko et V. Trifonov et E. Iourova qui ont effectué quelques mesures.

L'une de nous, Jeanne Laberrigue-Frolow, désire exprimer sa vive gratitude aux P^rs D. I. Blokhinzev et V. P. Djelepov pour l'accueil et les possibilités de travail qu'ils lui ont donné à l'Institut Unifié de Recherches Nucléaires. Sa pensée reconnaissante va à la mémoire de Frédéric Joliot-Curie, son maître, par l'initiative et la volonté duquel son séjour à Doubna a pu se faire.

Manuscrit reçu le 19 septembre 1959.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Balandine (M. P.) et Moisseenko (V. A.), J. E. T. P. **36**, 424, 1959.
[2] Balandine (M. P.) et Moisseenko (V. A.), Rapport à la conférence des Hautes Énergies, Moscou, 1956.
[3] Stork (D. H.), *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 868.
[4] Isaacs (P. J.), Sachs (A. M.) et Steinberger (J.), *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 803.
[5] Ignatenko (A. E.), Moukhin (A. I.), Ozerov (E. B.) et Pontecorvo (B.), *J. E. T. P.*, 1956, **31**, 4 (10), 545 (cet article donne et discute l'ensemble des données sur les interactions des mésons avec Pb, Cu, C et Be).
[6] Bernardini (G.) et Lévy (F.), *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 610.
[7] Bradner (B.) et Rankin (H.), *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 4, 553.
[8] Blau (M.), Oliver (E. R.) et Smith (J. L.), *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 949.
[9] Shapiro (A.), *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 1063.
[10] Byfield (H.), Kessler (J.) et Lederman (L. M.), *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 17.
[11] Van Gan Tchian, Van Tsou Tsen, Din Da Tsao, Doubrovsky. L. N.), Kladnitskaia (E. N.) et Soloviev (M. I.), *J. E. T. P.*, 1958, **35**, 899.
[12] Vassilenko (A. I.), Kozodaiev (M. S.), Soulaev (R. M.), Philippov (A. I.) et Chterbakov (Iou A.), *Pribori i Technika experimenta*, 1957, **6**, 34.
[13] Wilson (R.) et Perry (J. P.), *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 163.

REVUE DES LIVRES

Dubois (E.), **Électromagnétisme (III). Champs et courants variables. Ondes électromagnétiques.** (1 vol., 25 × 16 cm, 654 pages, Delagrave, Paris, 1959.)

Il y a six ans paraissait le premier volume, consacré à l'électrostatique, du traité d'électromagnétisme d'Emmanuel Dubois. L'auteur, avec courage et conviction, y proclamait sa volonté de « rénover entièrement nos connaissances et de les établir sur des bases différentes ». Abandonnant l'hypothèse des fluides magnétiques et l'usage des masses magnétiques il remettait en honneur l'hypothèse des courants moléculaires d'Ampère à la fois plus simple et plus représentative des faits expérimentaux.

Le volume actuel est tout aussi novateur que les précédents : au tome II, le vecteur B a été lié à la force magnétique et il est devenu le vecteur champ magnétique, tout comme le vecteur E, lié à la force électrique, est le vecteur champ électrique. E. Dubois explique à présent les raisons profondes de cette liaison du vecteur B et il donne à ce vecteur la première place dans le développements où figure le champ magnétique, le vecteur H ayant généralement un rôle moins important.

L'ouvrage comprend deux livres d'importance presque égale.

Le premier, consacré aux états quasi-stationnaires, traite de l'induction électromagnétique, de l'énergie électromagnétique et du travail des forces magnétiques, du courant alternatif, des bipôles et quadripôles et enfin des oscillations libres, forcées et entretenues de l'électricité dans les circuits oscillants.

Le second consacré aux ondes électromagnétiques est lui-même divisé en deux parties : théorie des ondes électromagnétiques et techniques radioélectriques. Après avoir rappelé la théorie de Maxwell-Hertz, l'auteur étudie successivement dans la première partie la propagation des ondes électromagnétiques : dans les milieux matériels, le long de fils infiniment conducteurs, dans les cavités à parois conductrices, le long de fils de conductivité finie et enfin les lignes électriques, le rayonnement électromagnétiques et la propagation réelle. Les techniques radioélectriques, qui constituent la deuxième partie, comprennent la production et l'amplification des oscillations, ainsi que l'émission et la réception des signaux. L'ouvrage se termine par un appendice rappelant certaines notions mathématiques indispensables.

On retrouve dans ce troisième volume les qualités qui ont fait le succès des deux premiers. L'auteur s'adresse avant tout aux étudiants ; il n'essaie pas d'éblouir ses collègues aux dépens de la simplicité et de la clarté d'exposition ; il sait se répéter, insister sur les questions essentielles ; il n'esquive pas les difficultés mais au contraire les signale et essaie de les lever. Son œuvre sera utile et féconde.

P. Rouard.

SUR LES APPROXIMATIONS UTILISÉES DANS LES CALCULS DES SUSCEPTIBILITÉS DIAMAGNÉTIQUES MOLÉCULAIRES

Par JEAN GUY, JEAN BAUDET et JACQUES TILLIEU,

Laboratoire de Physique Moléculaire de la Faculté de Pharmacie de Paris et Institut de Physique de Lille.

Résumé. — La fonction propre électronique correspondant à l'état fondamental d'une molécule étant supposée connue sous la forme d'un produit d'orbitales non antisymétrisé, la détermination du tenseur des susceptibilités diamagnétiques dépend d'un système d'équations indépendantes aux dérivées partielles dont la résolution rigoureuse ne peut être envisagée en pratique. Moyennant certaines hypothèses restrictives sur la forme analytique des orbitales perturbées par l'application du champ magnétique, le présent article montre qu'il est possible de remplacer les équations de départ par des équations différentielles linéaires du 2e ordre. Ces dernières équations constituent en fait une généralisation des méthodes plus simples précédemment utilisées et la discussion du problème permet d'indiquer les cas où il sera effectivement préférable de résoudre numériquement les nouvelles équations proposées.

Abstract. — When the electronic eigenfunction (fundamental state) of a molecule is given in the form of a non-antisymmetrized product of orbitals, the calculation of the diamagnetic susceptibility tensor depends on a system of partial differential equations which cannot be solved rigorously in practice. With the aid of some restrictive hypotheses concerning the analytical form of the perturbed orbitals (application of magnetic field) the present work shows that it becomes possible to discuss some ordinary second order differential equations instead of the primary ones. These last equations are in fact a generalization of the more simple methods we previously used. A careful discussion indicates when it will be effectively preferable to solve numerically the new equations obtained.

I. **Principe de la méthode utilisée.** — Lorsque nous pouvons représenter d'une manière acceptable la fonction propre électronique associée à l'état fondamental de la molécule par un simple produit de fonctions monoélectroniques (orbitales), l'usage de la méthode de variation montre que le tenseur des susceptibilités diamagnétiques possède des propriétés d'additivité. Il sera obtenu par la somme de tenseurs partiels monoélectriques pour lesquels la formule suivante [1] conduit aux composantes principales :

$$-\frac{4mc^2}{e^2}\chi_{uu} = < \psi_0|v^2 + w^2|\psi_0 >$$

$$+ 4 < \psi_0 \left| G_u \frac{\partial}{\partial \varphi_u} \right| \psi_0 > + < \psi_0|(\overrightarrow{\text{grad}}\ G_u)^2|\psi_0 >. \quad (1)$$

Dans l'expression ci-dessus, ψ_0 représente l'une des orbitales non perturbées et la notation employée est celle de Dirac soit

$$< \psi_0|A|\psi_0 > = \int \psi_0 \, A \, \psi_0 \, \mathrm{d}\tau \, ;$$

par ailleurs $u, v, w, = x, y$ ou z tandis que φ_u correspond à l'angle de rotation autour de l'axe Ou ; G_u est enfin une fonction réelle à déterminer par une condition de minimum portant sur χ_{uu}.

Dans les diverses applications qui ont été faites des formules précédentes, de bons résultats numériques (avec une erreur relative souvent inférieure à 2 %) ont été obtenus, en prenant simplement pour G_u une fonction approchée de la forme

$$G_u = (v^2 + w^2)\ \Phi_u(\varphi_u) = \rho_u^2\ \Phi_u(\varphi_u), \quad (2)$$

à condition de mesurer le rayon vecteur semi-polaire ρ_u en prenant le centre de gravité électronique correspondant à l'orbitale étudiée comme origine pour les variables v et w. De plus, s'il existe des surfaces nodales, il est encore nécessaire de décomposer l'espace total en espaces partiels limités par ces surfaces, l'application des formules (2) devant se faire séparément à l'intérieur de chacun des sous-espaces ainsi définis avec des origines situées aux divers centres de gravité électronique partiels.

Nous allons maintenant transformer la relation (1) en tenant compte de la forme analytique (2) admise pour G_u, de manière à obtenir une expression se prêtant mieux à l'étude de l'influence de la nature de Φ_u sur la précision de l'approximation utilisée. Outre son intérêt général en théorie du diamagnétisme moléculaire, cette étude conduit à d'utiles considérations pour obtenir une solution acceptable dans le cas du noyau benzénique.

II. **Équation déterminant la fonction** $\Phi_u(\varphi_u)$. — Une intégration par parties du 2e terme de (1) donne

$$-\frac{4mc^2}{e^2}\chi_{uu} = < \psi_0|v^2 + w^2|\psi_0 >$$

$$- 2 < \psi_0 \left| \frac{\partial G_u}{\partial \varphi_u} \right| \psi_0 > + < \psi_0|(\overrightarrow{\text{grad}}\ G_u)^2|\psi_0 > \quad (3)$$

et, en tenant compte de la forme (2) adoptée pour G_u, (3) devient

$$-\frac{4mc^2}{e^2}\chi_{uu} = <\psi_0|\rho_u^2|\psi_0> - <\psi_0\left|\rho_u^2\frac{\mathrm{d}\,\Phi_u}{\mathrm{d}\,\varphi_u}\right|\psi_0> + <\psi_0\left|4\,\rho_u^2\,\Phi_u^2 + \rho_u^2\left(\frac{\mathrm{d}\,\Phi_u}{\mathrm{d}\,\varphi_u}\right)^2\right|\psi_0>. \quad (3')$$

A ce stade du calcul, introduisons une fonction nouvelle $F_u(\varphi_u)$, entièrement déterminée à partir des caractéristiques de l'orbitale non perturbée et en dehors de toute approximation portant sur G_u, soit

$$F_u(\varphi_u) = \int \rho_u^3\,\psi_0^2\,\mathrm{d}\rho_u\,\mathrm{d}u,$$

les limites de l'intégration étant 0 et $+\infty$ pour ρ_u, $-\infty$ et $+\infty$ pour u. Grâce à la fonction F_u, les intégrales figurant dans (3′) peuvent alors être écrites plus simplement :

$$<\psi_0|\rho_u^2|\psi_0> = \int \rho_u^3\,\psi_0^2\,\mathrm{d}\rho_u\,\mathrm{d}u\,\mathrm{d}\varphi_u = \int_0^{2\pi} F_u(\varphi_u)\,\mathrm{d}\varphi_u \quad (4\text{-}1)$$

$$<\psi_0\left|\rho_u^2\frac{\mathrm{d}\,\Phi_u}{\mathrm{d}\,\varphi_u}\right|\psi_0> = \int \rho_u^3\frac{\mathrm{d}\,\Phi_u}{\mathrm{d}\,\varphi_u}\psi_0^2\,\mathrm{d}\rho_u\,\mathrm{d}u\,\mathrm{d}\varphi_u = \int_0^{2\pi} F_u\frac{\mathrm{d}\,\Phi_u}{\mathrm{d}\,\varphi_u}\,\mathrm{d}\varphi_u \quad (4\text{-}2)$$

$$<\psi_0\left|4\,\rho_u^2\,\Phi_u^2 + \rho_u^2\left(\frac{\mathrm{d}\,\Phi_u}{\mathrm{d}\,\varphi_u}\right)^2\right|\psi_0> = \int \rho_u^3\left[4\,\Phi_u^2 + \left(\frac{\mathrm{d}\,\Phi_u}{\mathrm{d}\,\varphi_u}\right)^2\right]\psi_0^2\,\mathrm{d}\rho_u\,\mathrm{d}u\,\mathrm{d}\varphi_u = \int_0^{2\pi} F_u\left[4\,\Phi_u^2 + \left(\frac{\mathrm{d}\,\Phi_u}{\mathrm{d}\,\varphi_u}\right)^2\right]\mathrm{d}\varphi_u. \quad (4\text{-}3)$$

Une fois ces diverses relations portées dans (3′), on obtient χ_{uu} sous la forme d'une fonctionnelle de Φ_u, soit

$$\chi_{uu} = -\frac{e^2}{4mc^2}\int_0^{2\pi} F_u(\varphi_u)\left[1 + 4\,\Phi_u^2 - 2\frac{\mathrm{d}\,\Phi_u}{\mathrm{d}\,\varphi_u} + \left(\frac{\mathrm{d}\,\Phi_u}{\mathrm{d}\,\varphi_u}\right)^2\right]\mathrm{d}\varphi_u \quad (5)$$

$$= -\frac{e^2}{4mc^2}\int_0^{2\pi} I(\Phi_u)\,\mathrm{d}\varphi_u. \quad (5')$$

L'extremum de la fonctionnelle considérée est donné par la fonction Φ_u solution de l'équation d'Euler du problème variationnel correspondant, soit

$$\frac{\partial I}{\partial \Phi_u} - \frac{\partial}{\partial \varphi_u}\left[\frac{\partial I}{\partial \frac{\mathrm{d}\,\Phi_u}{\mathrm{d}\,\varphi_u}}\right] = 0.$$

On obtient de cette façon l'équation différentielle suivante, linéaire et du 2e ordre :

$$\frac{\mathrm{d}^2\,\Phi_u}{\mathrm{d}\,\varphi_u^2} + \frac{\mathrm{d}\,(\mathrm{Log}\,F_u)}{\mathrm{d}\,\varphi_u}\cdot\frac{\mathrm{d}\,\Phi_u}{\mathrm{d}\,\varphi_u} - 4\,\Phi_u = \frac{\mathrm{d}\,(\mathrm{Log}\,F_u)}{\mathrm{d}\,\varphi_u}. \quad (6)$$

Comme dans tous les problèmes de Mécanique quantique, il convient d'observer des conditions aux limites permettant de sélectionner les solutions acceptables, généralement discrètes, parmi toutes celles possibles et dépendant ici de deux constantes arbitraires d'intégration. L'équation (6) est à coefficients périodiques et à second membre périodique, car F_u comme $(\mathrm{d}\,\mathrm{Log}\,F_u/\mathrm{d}\,\varphi_u)$ admettent une période égale à 2π. Or, pour être uniforme, la fonction G_u doit également présenter cette période de 2π et il en est par suite de même pour Φ_u. Dans de telles conditions, il n'existe en général qu'une solution Φ_u répondant à la périodicité imposée [2] et celle-ci pourra théoriquement être atteinte à partir de la solution générale de l'équation avec second membre en écrivant les conditions de périodicité de Φ_u et de Φ'_u : ces deux conditions suffiront à déterminer les valeurs convenables des deux constantes d'intégration.

Lorsque l'unique solution acceptable Φ_u aura été déterminée, l'expression (5) pourra être écrite plus simplement, en tenant compte de (6) et en effectuant quelques intégrations par parties, soit

$$\chi_{uu} = -\frac{e^2}{4mc^2}\int_0^{2\pi} F_u[1 - \Phi'_u]\,\mathrm{d}\,\varphi_u. \quad (7)$$

Si nous distinguons, ainsi qu'il est usuel, deux termes dans χ_{uu}, l'un de nature diamagnétique (terme de Langevin χ_{uu}^L) et l'autre paramagnétique (terme correctif χ_{uu}^+), nous pouvons en outre remarquer que chacun d'eux apparaît nettement dans l'intégrale précédente :

$$\chi_{uu}^L = -\frac{e^2}{4mc^2}\int_0^{2\pi} F_u\,\mathrm{d}\varphi_u \quad \text{et} \quad \chi_{uu}^+ = \frac{e^2}{4mc^2}\int_0^{2\pi} F_u\,\Phi'_u\,\mathrm{d}\,\varphi_u. \quad (8)$$

III. **Approximation utilisée pour les orbitales à deux centres.** — L'équation (6) vient d'être étudiée dans ses conditions normales d'emploi, c'est-à-dire en supposant connue la fonction $F_u(\varphi_u)$ tandis que Φ_u est à déterminer. Il convient de remarquer maintenant que le problème inverse (Φ_u supposée connue et F_u à déterminer) est beaucoup plus simple car l'équation différentielle à résoudre est alors du premier ordre. Elle peut s'écrire

$$\frac{\mathrm{d}\,(\mathrm{Log}\,F_u)}{\mathrm{d}\,\varphi_u} = \frac{\Phi''_u - 4\,\Phi_u}{1 - \Phi'_u} \quad (9)$$

et la solution apparaît par une quadrature directe, soit

$$F_u(\varphi_u) = \frac{K}{1 - \Phi'_u}\cdot e^{-4\int_0^{\varphi}\frac{\Phi_u\,\mathrm{d}\varphi_u}{1-\Phi'_u}}. \quad (10)$$

Lorsque nous supposerons que Φ_u a une certaine forme analytique, nous aurons par suite, grâce à la relation (10), une méthode pour voir si l'hypothèse faite est justifiée ou non : il suffira de comparer, au

moins pour certains points, les valeurs de F_u déduites de (10) et de la définition (4).

Par exemple, au cours de l'étude des liaisons qui peuvent être décrites à l'aide d'orbitales ne faisant intervenir effectivement que deux atomes, nous avons jusqu'ici utilisé une approximation de la forme

$$G_u = 2\alpha v w = 2\alpha \rho_u^2 \sin \varphi_u \cos \varphi_u = \alpha \rho_u^2 \sin (2\varphi_u) \quad (11)$$

ce qui équivaut à poser (α est une constante)

$$\Phi_u = \alpha \sin (2\varphi_u). \quad (12)$$

L'équation (9) devient dans ces conditions

$$\mathrm{d}(\mathrm{Log}\, F_u) = -\frac{8\alpha \sin (2\varphi_u)\, \mathrm{d}\varphi_u}{1 - 2\alpha \cos (2\varphi_u)} = -2\frac{\mathrm{d}(1 - 2\alpha \cos 2\varphi_u)}{1 - 2\alpha \cos 2\varphi_u}$$

et admet la solution générale relativement simple

$$F_u(\varphi_u) = \frac{K}{(1 - 2\alpha \cos 2\varphi_u)^2}. \quad (13)$$

On remarquera que la constante K est immédiatement connue à partir de la susceptibilité diamagnétique de Langevin χ_{uu}^L, en tenant compte tout simplement de la condition (4-1). Il convient en effet que l'on ait

$$\chi_{uu}^L = -\frac{e^2}{4mc^2}\int \rho_u^2\, \psi_0^2\, \mathrm{d}\tau = -\frac{e^2}{4mc^2}\int_0^{2\pi} F_u\, \mathrm{d}\varphi_u$$
$$= -\frac{e^2}{4mc^2} K \int_0^{2\pi} \frac{\mathrm{d}\varphi_u}{(1 - 2\alpha \cos 2\varphi_u)^2}$$
$$= -\frac{\pi e^2}{2mc^2}\cdot\frac{K}{(1 - 4\alpha^2)^{3/2}} \quad (14)$$

d'où

$$K = -\frac{2mc^2}{\pi e^2}(1 - 4\alpha^2)^{3/2}\chi_{uu}^L. \quad (14')$$

Quant au coefficient α, sa valeur sera telle que χ_{uu} soit minimum. Il y a lieu par suite d'utiliser la formule usuelle déjà indiquée par Gans et Mrowka [3], soit

$$\alpha = \frac{1}{2}\frac{\chi_v^L - \chi_w^L}{\chi_v^L + \chi_w^L} \quad (15)$$

en posant

$$\chi_v^L = -\frac{e^2}{4mc^2}\int v^2\, \psi_0^2\, \mathrm{d}\tau.$$

On notera encore que les conditions particulières correspondant à l'hypothèse de l'égalité (11) conduisent à un terme correctif paramagnétique tel que

$$\chi_{uu}^+ = -\frac{(\chi_v^L - \chi_w^L)^2}{\chi_v^L + \chi_w^L}.$$

IV. **Applications numériques effectives dans le cas de la molécule d'hydrogène et de la liaison σ carbone-carbone.** — Les considérations du précédent paragraphe vont maintenant nous permettre quelques comparaisons pour tester notre approximation avec des orbitales assez simples. Pour des liaisons à symétrie axiale (groupe de symétrie $D_{\infty h}$), les calculs pourront en effet être conduits à leur terme sans grandes difficultés pour deux valeurs de l'angle φ_u. En prenant Oz comme axe de symétrie, on a $\chi_{xx}^+ = \chi_{yy}^+$ et $\chi_{zz}^+ = 0$, et les points faciles à déterminer pour F_x seront ceux associés à $\varphi_x = 0$ et $\varphi_x = \pi/2$.

1. Molécule d'hydrogène. — a) *Calcul de*

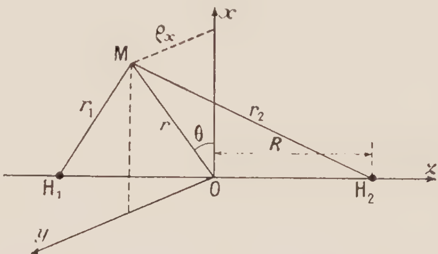


Fig. 1.

$F_x(\pi/2)$. — Le point M se trouvant ici constamment dans le plan xOy, on a (cf. fig. 1)

$$r_1 = r_2 = (r^2 + R^2)^{1/2}, \qquad \rho_x = y = r \sin \theta$$
$$(0 \leqslant \theta \leqslant \pi)$$

et $\mathrm{d}\rho_x . \mathrm{d}x = r\, \mathrm{d}r\, \mathrm{d}\theta$ (l'origine des angles φ_x a été choisie de telle façon que $\varphi_x = 0$ corresponde au plan xOz tandis que $\varphi_x = \pi/2$ donne par suite le plan xOy).

Lorsque nous admettons pour ψ_0 une orbitale moléculaire

$$\psi_0 = N[\mathrm{e}^{-cr_1} + \mathrm{e}^{-cr_2}].$$

la formule (4) donne

$$F_x(\pi/2) = 4N^2 \int_0^{+\infty}\int_0^{\pi} r^4 \sin^3 \theta \exp[-2c(r^2 + R^2)^{1/2}]\, \mathrm{d}r\, \mathrm{d}\theta$$
$$= \frac{16N^2}{3}\int_0^{+\infty} r^4 \exp[-2c(r^2 + R^2)^{1/2}]\, \mathrm{d}r. \quad (16)$$

Les méthodes d'évaluation des intégrales du type (16) ont été précédemment indiquées [4] lorsque l'on dispose de tables numériques des fonctions de Hankel d'ordre 0 et d'ordre 1, et ceci permet d'obtenir pour $c = 1{,}193$ et $2R = 0{,}73 . 10^{-8}$ cm

$$F_x(\pi/2) = 0{,}196 \quad (17)$$

tandis que la valeur déduite de (13) ($\alpha = 0{,}089$) est

$$F_x(\pi/2) = 0{,}197 \qquad (17')$$

b) *Calcul de* $F_x(0)$. — Cette fois, le point M est contenu dans le plan xOz et l'on a $\rho_x = z$ tandis que (cf. fig. 2).

$$F_x(0) = N^2 \int z^3 [e^{-2cr_1} + e^{-2cr_2} + 2e^{-c(r_1+r_2)}] \, dx \, dz.$$

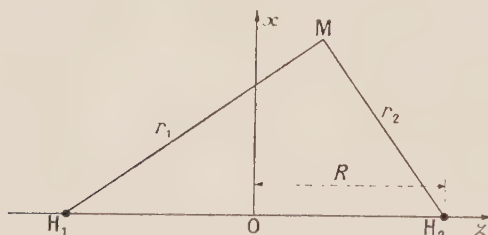


FIG. 2.

Il est indiqué d'effectuer les calculs en utilisant un système de coordonnées elliptiques

$$(1 \leqslant \lambda < +\infty, \quad 0 \leqslant \mu \leqslant +1),$$

telles que

$$r_1 = R(\lambda + \mu), \quad r_2 = R(\lambda - \mu), \quad z = R\lambda\mu \quad \text{et}$$

$$dz\,dx = \frac{2R^2(\lambda^2 - \mu^2)\,d\lambda\,d\mu}{(\lambda^2 - 1)^{1/2}(1 - \mu^2)^{1/2}}.$$

On obtient avec ces variables

$$F_x(0) = N^2 R^5 \int_0^{+\infty} \int_0^1 \lambda^3 \mu^3$$

$$\Big\{ \exp[-2cR(\lambda + \mu)] + \exp[-2cR(\lambda - \mu)]$$

$$+ \exp[-2cR\lambda] \Big\} \frac{(\lambda^2 - \mu^2)\,d\lambda\,d\mu}{(\lambda^2 - 1)^{1/2}(1 - \mu^2)^{1/2}} \qquad (18)$$

et cette dernière expression est décomposable, après des intégrations par parties, en intégrales du type (16) et en intégrales nouvelles du type

$$\left.\begin{aligned} E_{2n}(2cR) &= \int_0^1 \mu^{2n}(1 - \mu^2)^{1/2} \operatorname{sh}(2cR\,\mu)\,d\mu \\ E_{2n+1}(2cR) &= \int_0^1 \mu^{2n+1}(1 - \mu^2)^{1/2} \operatorname{ch}(2cR\,\mu)\,d\mu \end{aligned}\right\} \qquad (19)$$

pour lesquelles la méthode de résolution est indiquée en appendice.

On trouve de cette manière la valeur numérique

$$F_x(0) = 0{,}404 \qquad (20)$$

tandis que l'on déduit encore de (13)

$$F_x(0) = 0{,}405. \qquad (20')$$

2. LIAISON C — C (A HYBRIDATION TÉTRAÉDRIQUE). — Nous avons encore effectué un calcul analogue dans le cas d'une liaison entre deux atomes de carbone C_1 et C_2 se trouvant dans un état d'hybridation tétraèdrique, c'est-à-dire en choisissant une orbitale moléculaire σ de la forme

$$\psi_0 = N[(r_1 + 3z_1)\,e^{-cr_1} + (r_2 - 3z_2)\,e^{-cr_2}] \qquad (21)$$

(les notations sont analogues à celles indiquées sur la figure 1, les origines pour z_1 et z_2 étant respectivement prises en C_1 et en C_2).

Bien que les développements soient un peu plus longs, les calculs peuvent être calqués sur ceux qui viennent d'être exposés dans le cas de la molécule d'hydrogène et l'on obtient en définitive les résultats indiqués dans le tableau ci-dessous :

$\varphi_x =$	0		$\pi/2$	
F_x à partir de l'expression (4) :	0,37	(22)	0,23	(23)
F_x à partir de l'expression (13) :	0,31	(22′)	0,21	(23′)

Valeur des paramètres

$$c = 1{,}625 \quad \alpha = 0{,}047 \quad R = 1{,}54 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Les écarts sont un peu plus élevés que dans le cas de la molécule d'hydrogène, mais il convient toutefois de remarquer que la valeur (22) n'est pas très précise, car elle résulte d'une différence entre des fonctions de Hankel connues à partir de tables comportant seulement 4 chiffres significatifs.

V. **Conclusions.** — Les résultats (17), (20), (22) et (23) obtenus par un calcul direct de F_x apparaissent en bon accord avec les valeurs (17′), (20′), (22′) et (23′) déduites de l'approximation (11-12) pour G_x (ou Φ_x). Si nous remarquons par ailleurs que les intégrales $\int_0^{\pi/2} F_x(\varphi_x)\,d\varphi_x$ sont nécessairement égales pour les deux fonctions F_x utilisées, par suite de la définition même de ces fonctions, tandis que les valeurs prises par F_x dans les deux cas aux frontières de cet intervalle restent très voisines, on peut conclure avec une grande probabilité que les deux fonctions F_x (exacte et approchée) ne peuvent jamais présenter de grands écarts, quelle que soit la valeur de φ_x.

Ceci explique, dans une certaine mesure, que l'approximation (11) ait toujours fourni, dans les études portant sur des liaisons σ entre deux centres identiques, des résultats satisfaisants. On sait d'autre part que l'approximation (11) conduit également à des résultats convenables pour un certain nombre de liaisons simples et multiples, même lorsque les deux centres ne sont plus identiques (atomes de carbone dont les états d'hybridation sont différents ; liaisons C — N, C — halogènes, C — H, C — S, C — Si, N — H, O — H, S — H, Si — H, Si — O [5]). Pour toutes ces

liaisons, la fonction $F_u(\varphi_u)$ adoptée présente certains caractères de symétrie (cf. fig. 3) qui ne sont

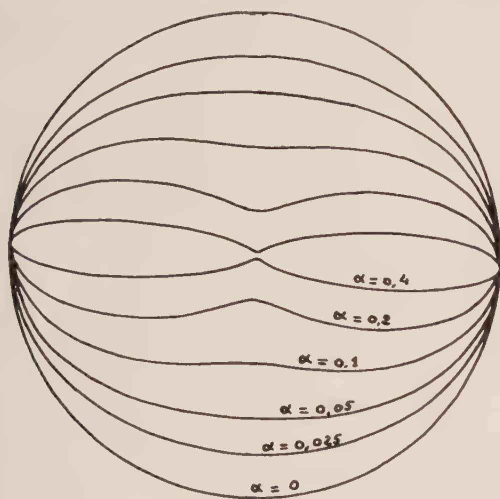


FIG. 3. — Graphiques polaires des fonctions

$$F(\varphi) = \frac{(2\alpha - 1)^2}{(1 - 2\alpha \cos 2\varphi)^2}$$

pour quelques valeurs du paramètre α.

pas nécessairement respectés par la fonction exacte. Il paraît raisonnable de penser que le succès de l'approximation est lié au fait que la véritable fonction F_u ne s'écarte pas trop d'une telle symétrie et cette hypothèse paraît confirmée par les difficultés d'obtention de résultats corrects pour les groupements carbonyle : la forte polarité de ces dernières liaisons correspond alors à une dissymétrie marquée de la densité électronique.

En résumé, il conviendra avant tout calcul d'examiner au moins sommairement le comportement de la fonction $F_u(\varphi_u) = \int \rho_u^3 \, \psi_0^2 \, d\rho_u . du$. De bons résultats seront à espérer de l'approximation (11) lorsque cette fonction sera suffisamment voisine d'une courbe d'équation

$$F_u(\varphi_u) = \frac{K}{(1 - 2\alpha \cos 2\varphi_u)^2}.$$

A titre indicatif, la figure 3 montre les graphiques polaires de telles courbes pour quelques valeurs du paramètre α.

Par contre, si les courbes $F_u(\varphi_u)$ exacte et approchée présentent de notables différences, les méthodes de résolution devront être plus élaborées. Ces différences pourront dans certains cas provenir d'une symétrie moins élevée de l'orbitale étudiée, lorsque nous la comparons aux liaisons σ habituelles. C'est ainsi que l'orbitale π de plus basse énergie du benzène présente une symétrie sénaire : lorsque le champ magnétique est supposé dirigé perpendiculairement au plan du noyau, on tiendra au mieux compte de ce fait en posant comme approximation simple

$$G_u = \alpha \rho_u^2 \sin 6\varphi_u.$$

Cette forme analytique adaptée à l'existence d'un axe d'ordre 6 donne un terme correctif paramagnétique que l'on ne peut prévoir avec la formule usuelle en $\sin 2\varphi_u$.

Enfin, lorsque de simples considérations de symétrie ne permettent pas d'arriver à un meilleur ajustement des deux courbes, il deviendra nécessaire de calculer numériquement la véritable fonction F_u puis d'effectuer la résolution de l'équation différentielle (6) en vue de l'obtention de la solution périodique.

VI. **Appendice.** — Le calcul des intégrales $E_n(2cR)$ (19) peut être effectué de la manière suivante :

1) Ces intégrales $E_n(a)$ sont des fonctions uniformément continues du paramètre (réel) a et l'on peut considérer E_n comme la dérivée $n^{\text{ième}}$ de E_0 par rapport au paramètre a, soit

$$E_n(a) = \frac{d^n}{da^n} \int_0^{+1} (1 - \mu^2)^{1/2} \operatorname{sh}(a\mu) \, d\mu = \frac{d^n}{da^n} E_0(a). \quad (24)$$

2) Il faut donc déterminer

$$E_0(a) = \int_0^{+1} (1 - \mu^2)^{1/2} \operatorname{sh}(a\mu) \, d\mu$$

$$= - i \int_0^{+1} (1 - \mu^2)^{1/2} \sin(ia\mu) \, d\mu. \quad (25)$$

Or, la fonction de Struve d'ordre n est définie par la formule [6]

$$S_n(a) = \frac{a^n}{1.3 \ldots (2n - 1)} \cdot \frac{2}{\pi} \int_0^{+1} (1 - \mu^2)^{n - 1/2} \sin(a\mu) \, d\mu \quad (26)$$

et l'on voit facilement que la fonction $E_0(a)$ se déduit de la fonction de Struve d'ordre 1 et d'argument imaginaire, par la relation

$$E_0(a) = - \frac{\pi}{2a} S_1(ia). \quad (27)$$

3) D'après (22), les fonctions $E_n(a)$ pourront donc être connues par

$$E_n(a) = - \frac{\pi}{2} \cdot \frac{d^n}{da^n} \left[\frac{1}{a} S_1(ia) \right] \quad (28)$$

et, en vertu des relations de récurrence [7]

$$\frac{d}{d\alpha} [\alpha S_1(\alpha)] = \alpha . S_0(\alpha) \quad \text{et} \quad \frac{d}{d\alpha} [S_0(\alpha)] = \frac{2}{\pi} - S_1(\alpha) \quad (29)$$

on voit que ces intégrales E_n seront exprimables uniquement à l'aide des fonctions de Struve d'ordre 1 et d'ordre 0. Quant aux valeurs numé-

riques elles-mêmes, elles seront obtenues à partir du développement en série [8]

$$S_n(\alpha) = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(-1)^r (\alpha/2)^{n+2r+1}}{\Gamma(r+3/2)\,\Gamma(n+r+3/2)} \tag{30}$$

ou par lecture directe à partir de tables [9] : en pratique, la tabulation est effectuée le plus souvent pour les fonctions d'argument réel L_n, liées à S_n par

$$S_n(ia) = i^{n+1} L_n(a). \tag{31}$$

On notera que les valeurs $S_1(ia)$ sont réelles tandis que celles de $S_0(ia)$ sont imaginaires pures.

4) Par l'emploi de la méthode ci-dessus, on trouve pour les 7 premières intégrales $E_n(a)$:

$$E_0 = -\frac{\pi}{2}\left[\frac{1}{a} S_1(ia)\right]$$

$$E_1 = -\frac{\pi}{2}\left[-\frac{2}{a^2} S_1(ia) + \frac{i}{a} S_0(ia)\right]$$

$$E_2 = -\frac{\pi}{2}\left[\left(\frac{6}{a^3} + \frac{1}{a}\right) S_1(ia) - \frac{3i}{a^2} S_0(ia) - \frac{2}{\pi a}\right]$$

$$E_3 = -\frac{\pi}{2}\left[-\left(\frac{24}{a^4} + \frac{5}{a^2}\right) S_1(ia) + i\left(\frac{12}{a^3} + \frac{1}{a}\right) S_0(ia) + \frac{8}{\pi a^2}\right]$$

$$E_4 = -\frac{\pi}{2}\left[\left(\frac{120}{a^5} + \frac{27}{a^3} + \frac{1}{a}\right) S_1(ia) - i\left(\frac{60}{a^4} + \frac{6}{a^2}\right) S_0(ia) - \frac{2}{\pi}\left(\frac{20}{a^3} + \frac{1}{a}\right)\right]$$

$$E_5 = -\frac{\pi}{2}\left[-\left(\frac{720}{a^6} + \frac{168}{a^4} + \frac{8}{a^2}\right) S_1(ia) + i\left(\frac{360}{a^5} + \frac{39}{a^3} + \frac{1}{a}\right) S_0(ia) + \frac{2}{\pi}\left(\frac{120}{a^4} + \frac{8}{a^2}\right)\right]$$

$$E_6 = -\frac{\pi}{2}\left[\left(\frac{5\,040}{a^7} + \frac{1\,200}{a^5} + \frac{63}{a^3} + \frac{1}{a}\right) S_1(ia) - i\left(\frac{2\,520}{a^6} + \frac{285}{a^4} + \frac{9}{a^2}\right) S_0(ia) - \frac{2}{\pi}\left(\frac{840}{a^5} + \frac{55}{a^3} + \frac{1}{a}\right)\right].$$

Manuscrit reçu le 17 juillet 1959.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Tillieu (J.) et Guy (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **239**, 1203 et 1283. Tillieu (J.), Thèse. *Ann. Phys.*, 1957, **2**, 471 et 631.

[2] Voir, par exemple Goursat (E.), Cours d'analyse mathématique, 5e éd., tome II, chap. XX, paragr. 416

[3] Gans (R.) et Mrowka (B.), *Konigsberger gel. Gesellschaft Nachrichten*, 1935, **12**, 1.

[4] Guy (J.) et Tillieu (J.), *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 801.

[5] Baudet (J.), Tillieu (J.) et Guy (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 1756 et 2920.

[6] Petiau (G.), La théorie des fonctions de Bessel (Éd. du C. N. R. S.), 1955, p. 22, formule 124.
Jahnke (E.) et Emde (F.), Tables of functions (Dover Public., 4e edit.), p. 211.

[7] Petiau (G.), *loc. cit.*, p. 244, formules 7.

[8] Petiau (G.), *loc. cit.*, p. 243, formule 2.

[9] Petiau (G.), loc-cit. p. 450 ; *J. Math. Phys.*, 1946, **25**, 251.
R. Abramowitz, *J. Math. Phys.*, 1950, **29**, 49.

LETTRES A LA RÉDACTION

ESSAI D'UTILISATION D'UN CRISTAL INa PUR COMME DÉTECTEUR γ EN COINCIDENCE RAPIDE

Par Michel Vergnes et Raymond David-Boyer,
Laboratoire de Physique Nucléaire, Orsay.

Introduction. — Un rayonnement γ traversant un cristal scintillateur produit une émission lumineuse caractérisée par un temps de déclin τ. Les photons émis par le scintillateur provoquent l'arrachement de N photoélectrons à la cathode d'un photomultiplicateur. ($N = k.E_\gamma$, E_γ étant l'énergie en MeV, k étant une constante proportionnelle au rendement lumineux du scintillateur utilisé.)

Les systèmes de coïncidence rapide sont généralement déclenchés par l'impulsion correspondant au premier photoélectron. Celui-ci est émis après un temps moyen $\bar{t}$ calculé par Post et Schiff [1] :

$$\bar{t} = \frac{\bar{\tau}}{N} = \frac{\bar{\tau}}{k.E_\gamma}. \qquad (1)$$

La courbe de coïncidence obtenue lorsque l'appareil détecte deux photons en cascade — le niveau excité intermédiaire ayant une vie moyenne : τ niv $\gg \bar{t}$ (au moins deux fois supérieur) — présente d'un côté un déclin exponentiel en : $e^{-t/\tau \text{niv}}$, ce qui permet une mesure très facile de τ niv. (Pour une étude générale des courbes de coïncidence, voir [2] et [3].)

On pourra mesurer par cette méthode directe des vies moyennes d'autant plus courtes que $\bar{t}$ sera plus petit.

Avec des cristaux INa (Tl) ($\tau \sim 2{,}5.10^{-7}$ s, $k \sim 3$) on a :

$$\bar{t}\,(500 \text{ keV}) = 1{,}6.10^{-10} \text{ s} ; \qquad \bar{t}\,(40 \text{ keV}) = 2.10^{-9} \text{ s}.$$

(Actuellement, en raison des fluctuations de l'électronique, le temps moyen mesuré pour $E_\gamma = 500$ keV n'est pas inférieur à 6.10^{-10} s environ. La fluctuation donnée par la formule (1) ne commence donc à devenir gênante que pour des énergies inférieures à environ 100 keV.)

Les cristaux organiques, à scintillation rapide comme le stilbène ($\tau \sim 6.10^{-9}$ s) ont un faible rendement lumineux et ne permettent pas la sélection en énergie généralement indispensable.

Un certain nombre de travaux [4], [5], [6], [7], [8] ayant montré que l'iodure de sodium pur présentait un temps de déclin assez court (τ de l'ordre de quelques 10^{-8} s) et que son rendement lumineux était — à la température de l'azote liquide — du même ordre que celui de INa (Tl), il nous a semblé intéressant d'étudier la possibilité d'utiliser dans un système de coïncidence rapide ce scintillateur comme détecteur γ pour des photons de basses énergies.

Montage du cristal. — Le cristal d'INa « pur » (*) a été ramené à 20 mm de diamètre sur 4 mm d'épaisseur et poli. Le scintillateur devant être porté à la température de l'azote liquide, il était nécessaire de prévoir un conduit de lumière assez long pour ne pas refroidir exagérément la photocathode. Le cristal émettant dans l'ultraviolet ($\lambda = 0{,}3\ \mu$) nous avons utilisé un conduit cylindrique en quartz de 100 mm de long sur 30 mm de diamètre. Le phototube possédait également une photocathode en quartz (55 UVP) et aucun fluide de couplage n'était utilisé ni entre le cristal et le conduit, ni entre le conduit et le photomultiplicateur.

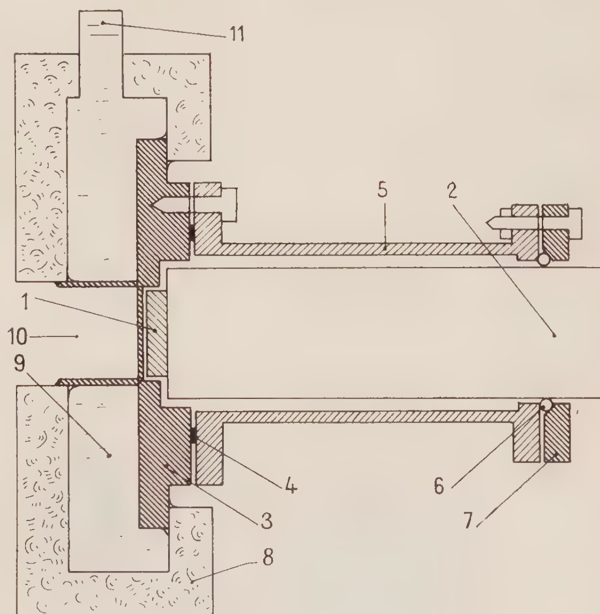


Fig. 1. — Appareil permettant de refroidir le cristal (en coupe).
1. Cristal INa pur (20 mm × 4 mm). — 2. Conduit de lumière en quartz (30 mm × 100 mm). — 3. Boîtier refroidi en duralumin (fenêtre de 3/10 mm). — 4. Joint en plomb (0,5 mm d'épaisseur). — 5. Tube isolant en AFCODUR. — 6. Joint torique en néoprène. — 7. Rondelle en duralumin. — 8. Récipient en polystyrène expansé. — 9. N_2 liquide. — 10. Ouverture pour la source. — 11. Alimentation en N_2 liquide.

La figure 1 montre le montage utilisé pour refroidir le cristal (ce montage pourrait servir à étudier le com-

(*) Harshaw Chem. Co.

portement de nombreux autres scintillateurs à basse température.) La boîte isolante — en polystyrène « expansé » — a été collée au boîtier refroidi à l'aide d'une colle spéciale (**). Il était nécessaire d'introduire l'azote liquide très progressivement pour éviter au cristal des chocs thermiques trop violents.

Résolution en énergie. — Nous avons tracé les spectres γ du ^{137}Cs et du ^{153}Gd en utilisant ce détecteur porté à la température de l'azote liquide (*fig.* 2). La résolution est de 15 % pour le pic de 661 keV du ^{137}Cs et de 38 % pour le pic de 100 keV du ^{153}Gd. Cette résolution, moins bonne que celle obtenue avec un cristal INa (Tl) à la température ordinaire (10 % et 18 % environ respectivement), permet cependant dans la plupart des cas une sélection en énergie suffisante.

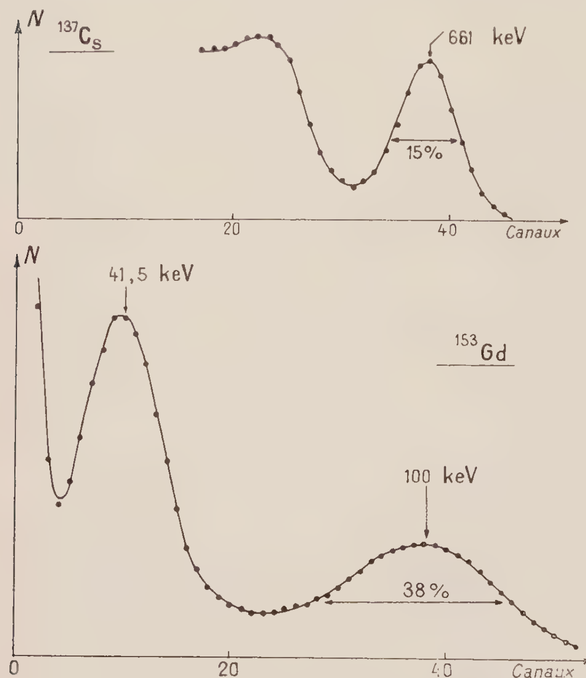


Fig. 2. — Spectres γ de ^{137}Cs et ^{153}Gd obtenus à l'aide du cristal d'INa pur à — 180 °C.

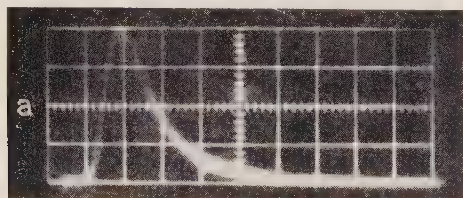
Rendement lumineux. — Les hauteurs d'impulsion obtenues avec une constante RC très grande à l'anode du photomultiplicateur et : 1) le cristal INa pur à la température de l'azote liquide, 2) un cristal INa (Tl) à la température de la pièce, placé dans les mêmes conditions optiques (conduit de lumière identique, pas de fluide de couplage), 3) un cristal INa (Tl) à la température de la pièce, couplé directement à la photocathode avec de l'huile silicone, sont données dans le tableau I, normalisées à 100 pour le montage 3 et le photon de 661 keV du ^{137}Cs.

TABLEAU I

E_γ	1	2	3
661	27	50	100
41	1,7	3,7	7,4

Nous voyons que le rendement lumineux du cristal INa pur (hauteur de l'impulsion divisée par l'énergie du rayonnement γ) est deux fois plus petit que le rendement d'un cristal INa (Tl). Le rendement lumineux du cristal INa pur — dans le montage utilisé — est quatre fois plus petit que le rendement d'un montage normal utilisant un cristal INa (Tl) (montage 3).

Temps de déclin de la fluorescence. — Les impulsions non intégrées (R = 200 Ω à l'anode du photomultiplicateur) ont été photographiées sur l'écran d'un oscillographe Tektronix 545. Les clichés 3*a* et 3*b* montrent les impulsions obtenues avec le cristal pur et avec un cristal INa (Tl) (source : ^{137}Cs). On peut déduire τ de l'examen de ces photos, en admettant : $I/I_0 = e^{-t/\tau}$. On obtient :



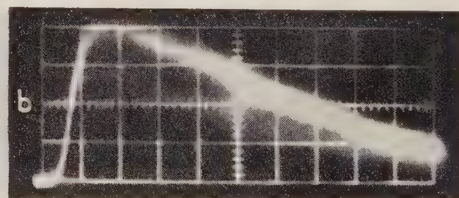


Fig. 3. — Impulsions non intégrées : *a*) NaI « pur ». *b*) NAI (Tl). Vitesse de balayage : 40 mμ sec/carreau.

$$\tau\text{INa « pur »} \sim 4{,}5.10^{-8}\ \text{s}$$

$$\tau\text{INa (Tl)} \sim 2{,}3.10^{-7}\ \text{s}.$$

(On peut également déduire τ du temps de montée des impulsions intégrées du paragraphe précédent.) On obtient :

(τINa « pur » $\sim$ 6.10^{-8} s, τINa (Tl) $\sim$ 2,1.10^{-7} s.)

Nous voyons que le temps de déclin du cristal pur est environ quatre fois plus court que celui d'un cristal INa (Tl).

Utilisation du cristal en coïncidence rapide. — Les résultats précédents montrent qu'on ne doit pas espérer obtenir une amélioration notable en utilisant un cristal INa « pur » au lieu d'un cristal INa (Tl), en coïnci-

(**) Polystyrène expansé SIPROR, colle SIPROCOL : JAHAN, 24, rue des Gravilliers, Paris.

dence rapide. En effet, $\bar{t}$ demeure inchangé car τ est quatre fois plus court et N quatre fois plus petit !

Nous avons utilisé le montage de coïncidences rapide déjà décrit [3]. Les photomultiplicateurs 55 AVP (et 55 UVP) ayant un gain insuffisant, il a été nécessaire d'ajouter 2 amplificateurs distribués Hewlett-Packard (gain $\sim$ 100) dans chaque voie avant écrêtage. Nous avons tracé la courbe des coïncidences entre les photons de 41 et 100 keV dans le désintégration : ^{153}Gd $\rightarrow$ ^{153}Eu, en utilisant le cristal INa pur pour détecter le photon de 41 keV. L'étude de cette courbe permet d'obtenir : $\bar{t}$ (41 keV) $\sim$ 1,8.10^{-9} s, alors qu'avec un cristal INa (Tl) on a :

$$\bar{t} \text{ (41 keV)} \sim 2.10^{-9} \text{ s.}$$

Aucune amélioration significative n'est donc obtenue en utilisant un cristal INa « pur » au lieu d'un cristal INa (Tl).

Le montage décrit — plus difficile à utiliser que le montage normal, en raison de la nécessité de refroidir le scintillateur — pourrait devenir avantageux si l'on obtenait des cristaux plus purs, ayant un rendement lumineux plus élevé, comme ceux de Van Sciver a étudiés [6].

Lettre reçue le 10 novembre 1959.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Post (R. F.) et Schiff (L. I.), *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 1113.
[2] Bell (R. E.), β and γ ray spectroscopy, K. Siegbahn, 1955, chap. XVIII.
[3] Vergnes (M.), *Thèse*, Paris, 1959 à paraître aux *Annales de Physique*.
[4] Van Sciver (W.) et Hofstadter (R.), *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 1181.
[5] Van Sciver (W.), *Nucleonics*, 1956, **14**, 4, 50,
[6] Van Sciver (W.) et Bogart (L.), *IRE Trans. Nuclear Sc.*, 1958, **5**, 3, 90.
[7] Mott (W.) et Sutton (R. B.), *Handbuch der Physik XLV*, 97.
[8] Beghian (N. E.), Kegel (G. H. R.) et Scharenberg (R. P.), *Rev. Sc. Instr.*, 1958, **29**, 753.

ANTIFERROMAGNÉTISME HÉLICOÏDAL (1)

Par MM. A. Herpin, P. Meriel et J. Villain,
Centre d'Études Nucléaires de Saclay.

Dans un réseau quadratique centré d'atomes magnétiques, supposons que tous les moments magnétiques des atomes d'un plan réticulaire perpendiculaire à l'un des axes du cristal soient fortement couplés ferromagnétiquement et parallèles à ce plan. On peut considérer cette structure comme un empilement de feuillets d'atomes magnétiques, les moments des atomes de deux feuillets voisins faisant entre eux un angle θ (les solutions ferromagnétique et antiferromagnétique simple sont deux cas particuliers correspondant respectivement à $\theta = 0$ et $\theta = \pi$). L'énergie d'échange peut s'écrire, en se limitant aux deux premiers termes :

$$W = \alpha \cos \theta + \beta \cos 2\theta.$$

La structure magnétique stable sera celle qui rend $\frac{dW}{d\theta}$ minimum. On montre aisément que si $\beta > 0$ et $\left|\frac{\alpha}{4\beta}\right| < 1$, c'est-à-dire s'il existe entre les atomes des feuillets seconds voisins des interactions antiferromagnétiques assez fortes, la solution stable est celle pour laquelle $\cos \theta = -\frac{\alpha}{4\beta}$.

L'alliage $MnAu_2$ fournit un exemple d'un tel antiferromagnétisme hélicoïdal. Une étude par diffraction de neutrons de cet alliage a montré que l'angle θ doit être de l'ordre de 51°. Le spectre de diffraction est tout différent de ceux que l'on obtient dans le cas des structures ferromagnétiques et antiferromagnétiques simples où les raies d'origine magnétique ou bien sont superposées aux raies d'origine nucléaire, ou bien apparaissent à des angles correspondant aux vecteurs de diffusion d'une maille qui est un multiple simple de la maille nucléaire. Dans le cas de $MnAu_2$, les réflexions magnétiques correspondent aux nœuds d'un réseau réciproque qu'on déduit du réseau réciproque nucléaire par les translations $\pm \boldsymbol{k}$, $\boldsymbol{k}$ étant un vecteur parallèle à C et égal à $\frac{\varphi}{\pi C}$. Chaque raie nucléaire est alors flanquée de deux raies satellites d'origine magnétique, sauf les raies du type hk0 qui n'en comportent qu'un. En particulier, il apparaît aux faibles angles une raie satellite correspondant au nœud 000.

Pour tenter d'expliquer les propriétés magnétiques de cet alliage [1], on a étudié également l'influence d'un champ pouvant aller jusqu'à 20 kOe sur les intensités des raies de diffraction d'origine magnétique. Cette étude a montré qu'il était aisé de faire tourner les moments magnétiques dans leur plan, mais très difficile de les en faire sortir.

(1) Cette lettre et les huit suivantes ont fait l'objet de communications à la Société française de Physique, le 12 décembre 1959.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Meyer (A. J. P.) et Taglang (P.), *J. Physique Rad.*, 1956, **27**, n° 6, 457-465.

DIFFUSION DES NEUTRONS PAR LES PHONONS DANS UN MONOCRISTAL

Par MM. D. Cribier, B. Jacrot et D. Saint-James,
Centre d'Études Nucléaires de Saclay.

L'étude du spectre de vibration des cristaux par diffusion des neutrons lents proposée par A. Herpin en 1954 [1] a fait l'objet de nombreuses expériences.

Nous présentons ici quelques résultats, ainsi qu'une discussion des conditions expérimentales, dans le cas d'un monocristal de cuivre.

Dans le phénomène étudié où le neutron absorbe ou émet un phonon (quantum d'énergie d'agitation thermique), l'énergie et la quantité de mouvement sont

conservées, ce qui se traduit par les deux équations :

$$\frac{\hbar^2}{2m}(k'^2 - k^2) = \pm \hbar\omega \qquad (1)$$

$$\boldsymbol{k}' - \boldsymbol{k} = \boldsymbol{\sigma} + \boldsymbol{M} \qquad (2)$$

$\boldsymbol{k}'$ et $\boldsymbol{k}$ sont les vecteurs d'ondes des neutrons diffusé et incident, ω est la pulsation du phonon (absorbé ou émis) de vecteur d'onde $\boldsymbol{\sigma}$. $\boldsymbol{M}$ est une translation du réseau réciproque. Comme la différence de longueur d'onde entre neutron diffusé et incident est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de ce dernier on peut, en gardant fixe par exemple l'angle de diffusion (angle de $\boldsymbol{k}$ et $\boldsymbol{k}'$) et en faisant varier l'angle d'incidence, obtenir une détermination directe du spectre de vibration $\omega = f(\boldsymbol{\sigma})$. Les raies correspondant au processus à un seul phonon se détachent sur un fonds continu dû aux phénomènes du second ordre et à la diffusion incohérente. Il n'est pas nécessaire de faire appel à une formule théorique de section efficace corrigée des divers effets nuisibles comme dans le cas de la diffusion des rayons X. Les vecteurs $\boldsymbol{\sigma}$ sont répartis en des endroits quelconques de la zone, le seul problème est d'attribuer la pulsation ω à un type d'onde bien déterminé.

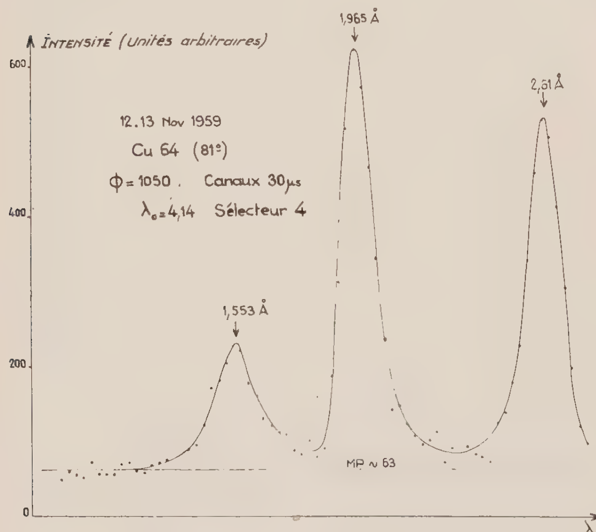


FIG. 1. — Diffusion des neutrons par des phonons dans le cuivre.

La figure 1 obtenue avec l'appareillage décrit par Jacrot et Gobert [2] représente un exemple caractéristique des raies obtenues dans le cas de l'absorption des phonons par le neutron.

Le plan de diffusion est (110), l'angle de diffusion 90°, et l'angle d'incidence repéré par rapport à la direction (110) est de 81°. Le spectre des neutrons incidents peut être en gros représenté par un triangle d'ouverture 1 Å à la base dont le maximum est à 4,75 Å.

Comme nous possédions les résultats expérimentaux de Jacobsen [3] obtenus par diffusion des rayons X et le modèle de forces interatomiques qu'il en a tiré, ainsi qu'un modèle théorique proposé par White [4], il était tentant de les comparer avec nos propres résultats expérimentaux. Nous pouvions de plus espérer déterminer à l'aide de ces modèles les régions intéressantes à explorer (voisinage des limites des zones de Brillouin).

Il n'était pas non plus sans intérêt d'étudier le comportement de la section efficace pour déterminer les conditions expérimentales optimales. En effet la section efficace différentielle prend, pour un angle de diffusion et un phonon absorbé donné, la forme :

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \sum_{\mathbf{M}} \frac{n+1}{\omega}\,\frac{\hbar k'}{k}\,\frac{\left|\sum_j \frac{a_j}{\sqrt{\mu_j}}\,\mathrm{e}^{i\mathbf{M}.j}\mathrm{e}^{-Q_D}\,\boldsymbol{\zeta}.(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\right|^2}{\left|1-\frac{\overrightarrow{\boldsymbol{W}.\mathrm{grad}\ \omega}}{\hbar k'/\mu_N}\right|} \qquad (3)$$

n est le nombre de phonons de pulsation ω, a_j la longueur de diffusion de l'atome j de masse μ_j, e^{-Q_D} le facteur de Debye, $\boldsymbol{\zeta}$ est la polarisation de l'onde. $\boldsymbol{W}$ est un vecteur unité qui repère la direction des neutrons diffusés.

On remarquera que dans le cas expérimental réalisé, une onde, la transversale vraie ne contribue pas au phénomène ($\boldsymbol{\zeta}$ est perpendiculaire au plan 110).

Le dénominateur qui s'écrit encore :

$$\left|1 - \frac{\boldsymbol{V_p}.\boldsymbol{V_N}}{|V_N|^2}\right| \qquad (4)$$

où V_P est la vitesse de groupe de phonons et V_N la vitesse des neutrons diffusés peut s'annuler et créer des « accidents », infinités de la section efficace différentielle rendant l'interprétation des résultats plus délicate.

En effet, si dans le faisceau incident existe une longueur d'onde λ_0 pour laquelle on obtient un infini de section efficace différentielle, le pic de la raie diffusée correspondante se rapporte à cette longueur d'onde et non au maximum de faisceau incident (on peut faire un raisonnement analogue si le faisceau incident ou diffusé possède une divergence angulaire). Il en résul-

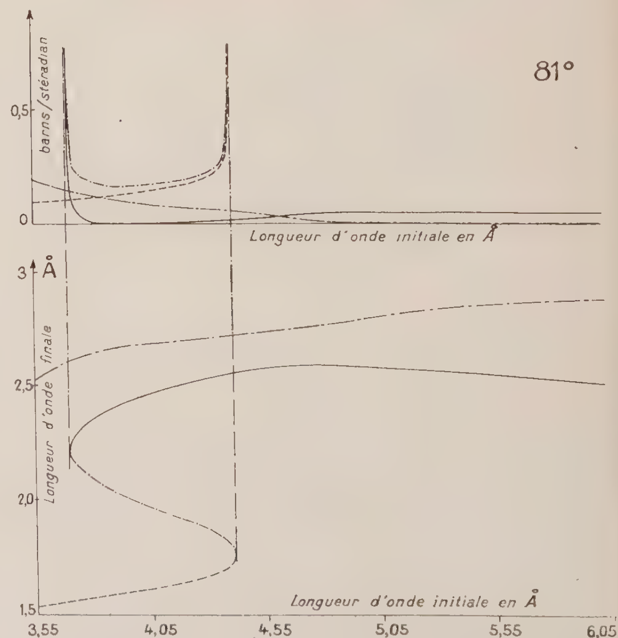


FIG. 2. — Modèle de Jacobsen.

tera une erreur sur la détermination de ω et surtout sur celle de **σ**. Cette dernière sera d'autant plus importante que **σ** sera au voisinage du centre de zone. Dans ce cas cependant les erreurs sur **σ** et ω seront corrigées à partir de la vitesse du son. Loin du centre de zone le phénomène revient à élargir les barres d'erreurs sur les diagrammes. Un meilleur dispositif expérimental consisterait donc à diminuer les divergences des faisceaux incidents et diffusés (*).

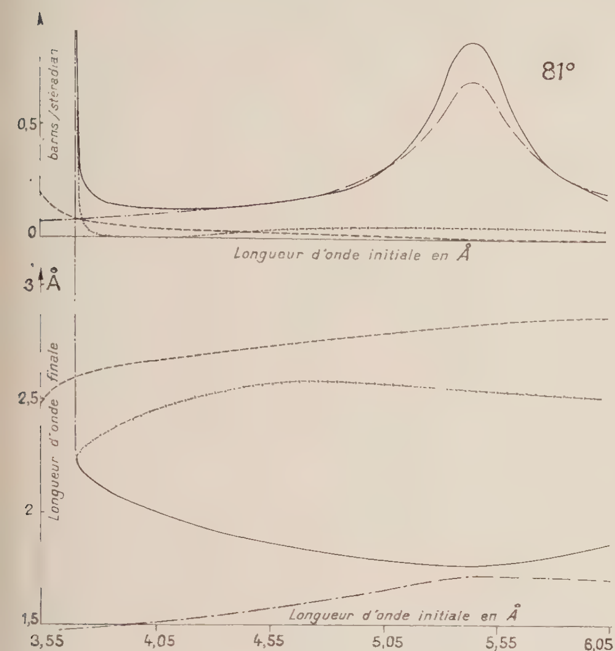


Fig. 3. — Modèle de White.

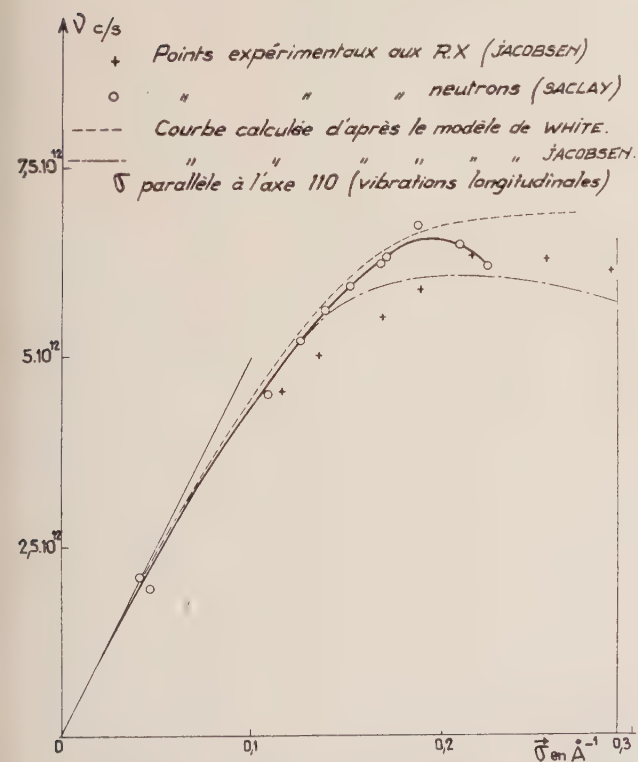


Fig. 4. — Étude des phonons du cuivre par diffusion des neutrons.

Sur les figures 2 et 3 nous avons tracé la variation de la longueur d'onde finale des neutrons en fonction de la longueur d'onde incidente (angle de diffusion 90°, angle d'incidence 81°) pour les modèles de Jacobsen et White qui diffèrent remarquablement peu. Les infinis de sections efficaces correspondent aux infinis de la dérivée $d\lambda'/d\lambda$ comme on s'en convainc aisément en dérivant les équations (1) et (2). Ceci explique l'origine géométrique de ces infinis. Nous pouvons à l'aide de ces diagrammes attribuer le troisième pic de la figure 1 à l'onde longitudinale.

Enfin, nous traçons pour terminer sur la figure 4 la variation de ω avec σ pour la direction [110]. Nos points expérimentaux sont mieux en accord avec les prédictions théoriques de White qu'avec celles de Jacobsen, sauf lorsqu'on s'écarte notablement du centre de zone où les deux modèles (qui diffèrent d'ailleurs totalement) ne s'accordent plus avec nos déterminations expérimentales.

(*) La comparaison aux modèles théoriques a été faite en déplaçant le maximum du spectre incident et en modifiant la largeur à la base de ce spectre. L'accord est meilleur avec le modèle de White.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Herpin (A.) et Jacrot (B.), Congrès de Cristallographie, 1954 ; *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 35, 3.
[2] Gobert (G.) et Jacrot (B.), *J. Physique Rad.*, 1959, **20**, 518 A.
[3] Jacobsen (E.), *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 65 A.
[4] White (H.), *Phys. Rev.*, 1958, **112**, 1092.

DIFFUSION QUASI-ÉLASTIQUE DES NEUTRONS FROIDS PAR L'EAU ET COEFFICIENT D'AUTODIFFUSION DU LIQUIDE

Par MM. D. Cribier et B. Jacrot,

Centre d'Études Nucléaires de Saclay.

L'étude de la diffusion inélastique des neutrons froids par un liquide fournit des renseignements sur la micro-dynamique de ce liquide. Dans cet article, nous nous intéressons à l'eau légère. C'est un liquide complexe mais par contre, l'interprétation des résultats de la diffusion des neutrons est simplifiée parce que l'hydrogène a une forte section efficace de diffusion essentiellement incohérente.

Expérimentalement nous avons cherché à détecter la diffusion faiblement inélastique (δE du neutron $\# 10^{-3}$ eV) provoquée par les fluctuations de densité du milieu liquide. Nous ne parlerons donc pas de la diffusion franchement inélastique due aux vibrations internes de la molécule d'eau ($\delta E \# 10^{-1}$ eV) ou aux rotations de cette molécule ($\delta E \# 10^{-1}$ à 10^{-2} eV) ; cf. [1], [2], [3], [4].

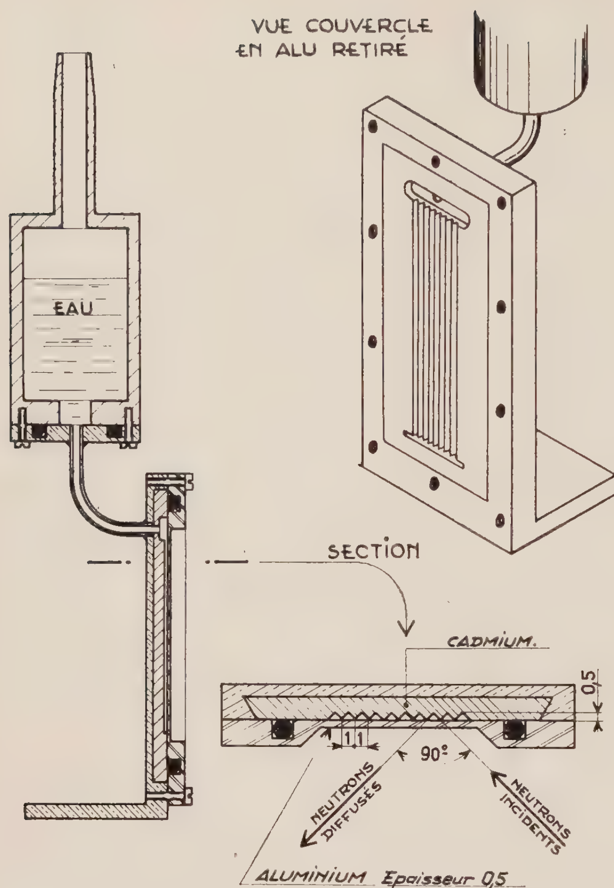


Fig. 1. — Porte échantillon d'eau.

Le spectre d'énergie des neutrons incidents sur l'échantillon mince (*fig.* 1), est représenté en trait fin sur la figure 2. Des spectres diffusés, région quasi-élastique, sont représentés sur les figures 2 et 3. La diffusion par l'eau élargit le spectre incident. Le chiffre

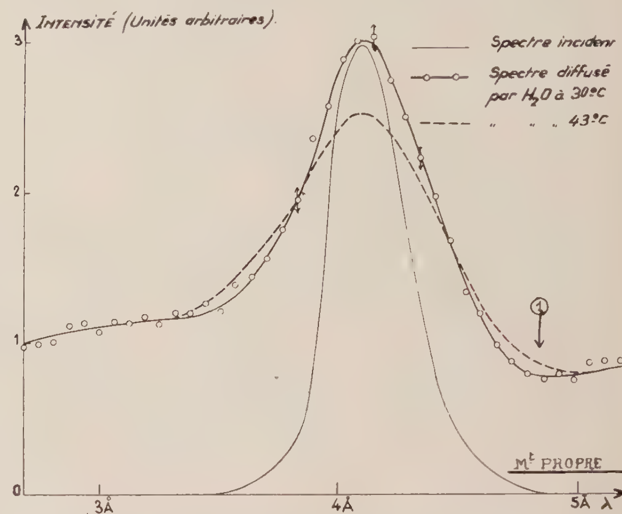


Fig. 2. — Spectres variés.

Le spectre diffusé par H_2O à 30 °C est le spectre expérimental. Le mouvement propre figuré est celui correspondant à cette expérience. Les deux autres spectres ont été surajoutés à des échelles adéquates pour avoir une valeur démonstrative.

Dans ce groupe d'expériences, au delà de 4,8 Å les neutrons diffusés ne sont plus significatifs, il y a recouvrement des cycles.

(1) Début du cycle suivant.

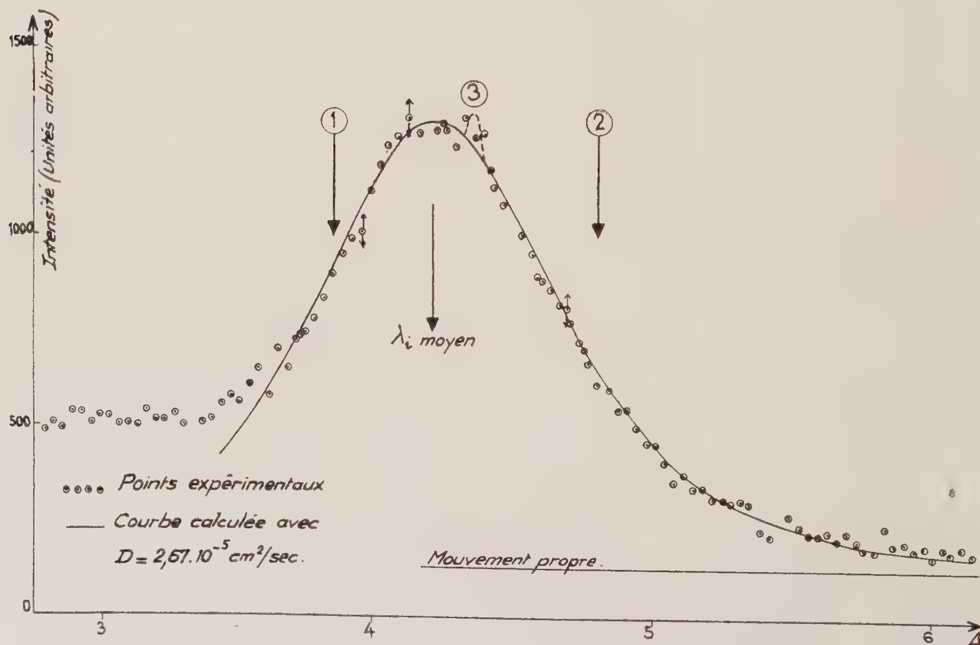


Fig. 3. — Diffusion des neutrons froids par H_2O à 30°C, (1) et (2), Position estimée des pics trouvés par Hughes et al. (3), Pic dû à une double réflexion de Bragg dans l'aluminium du récipient.

raisonnable que nous tirons de l'expérience, c'est la largeur à mi-hauteur Δ du spectre diffusé, corrigée de la largeur du spectre incident.

Si l'on fait l'hypothèse que la dynamique du liquide est décrite par l'équation de diffusion classique, c'est-à-dire que la fonction d'auto-corrélation d'une molécule, $G_s(\mathbf{r}, t)$, obéit à l'équation de diffusion classique :

$$D\nabla^2 G_s = \partial G_s / \partial t$$

la théorie (Van Hove [5], Vineyard [6] et de Gennes [7]) permet de relier la largeur à mi-hauteur Δ donnée expérimentale au coefficient d'auto-diffusion D. Elle nous permet aussi de calculer le spectre diffusé, connaissant le spectre incident et le coefficient d'auto-diffusion.

Le spectre diffusé, calculé, est une courbe de Lorentz. Il est représenté sur la figure 3 avec $D = 2{,}67\ 10^{-5}$ cm²/s. Il se confond avec la courbe expérimentale. Le modèle choisi pour décrire la microdynamique du liquide semble adéquat.

Nous avons mesuré Δ pour deux températures différentes $T = 30$ °C et 43 °C. Les coefficients de diffusion D qui s'en déduisent sont donnés dans le tableau A et comparés à ceux obtenus par d'autres

TABLEAU A

COEFFICIENT D'AUTO-DIFFUSION D EN 10^5 cm²/s

T	I	II	III	IV
30 °C	2,67	# 1,6	2,46	2,5 à 3,3
43 °C	3,4	# 2	3,5	3,2 à 3,9

Colonne I : Diffusion des neutrons, Cribier-Jacrot.
Colonne II : Diffusion des neutrons, Brockhouse [8].
Colonne III : Résonance magnétique nucléaire, Simpson [9].
Colonne IV : Méthode des traceurs [10] et [11].

expériences. Entre nos valeurs de D et celles de Brockhouse [8] obtenues par la même méthode, le désaccord s'explique, peut-être, par le fait que Brockhouse fut obligé de faire de substantielles corrections au spectre diffusé pour évaluer la largeur Δ. L'accord est bon avec les mesures faites par J. H. Simpson et al. [9] en étudiant la résonance nucléaire magnétique des protons dans l'eau. La méthode des traceurs fournit un assez large éventail de valeurs. Les expérimentateurs sont d'accord sur l'énergie d'activation.

Nous avons aussi mesuré à $T = 30$ °C, l'élargissement pour des spectres incidents variés, tant en largeur (Δ incident $= 0{,}28$ Å à 0,6 Å) qu'en longueur d'onde moyenne ($\lambda_m = 4$ Å à 4,3 Å ou vecteur de diffusion $Q = 2{,}33$ Å^{-1} à 2,06 Å^{-1}). Toutes ces mesures donnent le même coefficient de diffusion

$$D = 2{,}7\ 10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{s}$$

à 5 % près.

Hughes et al. [4] n'observent aucun élargissement de leur spectre incident déjà très large. Ils signalent par contre une diffusion inélastique à spectre d'énergie discret correspondant à une transition dans le liquide de 7.10^{-4} eV. Nous n'avons pu mettre en évidence ce phénomène. Le pouvoir séparateur de notre appareil est pourtant au moins égal à celui utilisé par Hughes et al.

BIBLIOGRAPHIE

[1] MAGAT (M.), *Ann. de Physique*, 1936, **6**, 108.
[2] JACROT (B.) et al., Actes de la Conférence de Genève, 1955, 357.
[3] BROCKHOUSE (B. N.), *Nuovo Cimento* (Supp. IX), 1958, 45.
[4] HUGHES (D. J.) et al., *Phys. Rev. Letters*, 1959, **3**, 91.
[5] VAN HOVE (L.), *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 249.
[6] VINEYARD (G. H.), *Phys. Rev.*, 1958, **110**, 999.
[7] DE GENNES (P. G.), *Physica*, 1959, **25**, 825.
[8] BROCKHOUSE (B. N.), *Phys. Rev. Letters*, 1959, **2**, 287.
[9] SIMPSON (J. H.) et al., *Phys. Rev.*, 1958, **111**, 1201.
[10] WANG et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 466.
[11] GRAUPNER (G.) et al., *J. Chem. Soc.*, 1952, 1145.

LES ANTIPHASES PÉRIODIQUES OU ALLIAGES A LONGUES PÉRIODES

Par MM. P. PERIO et M. TOURNARIE,
Centre d'Études Nucléaires de Saclay.

Dans une solution solide ou alliage désordonné, l'élément alliant se place statistiquement aux nœuds du réseau de la matrice qui conserve ainsi les éléments de translation du métal pur. Dans l'alliage ordonné il se place sélectivement sur une seule des positions équivalentes disponibles. Ces différentes positions étant initialement équivalentes, à l'intérieur d'un cristal unique il se forme en règle générale plusieurs domaines ordonnés dans chacun desquels l'élément d'alliage occupe *une* position cristallographique différente. On passe donc d'un domaine à l'autre par une des translations élémentaires de la maille désordonnée. De tels domaines sont appelés domaines d'antiphase. Leur extension est en général quelconque et le passage de l'un à l'autre se fait de façon purement aléatoire. Ils se comportent en diffraction X ou d'électrons de façon incohérente ce qui se traduit par un simple élargissement des raies de surstructure lié à la dimension moyenne de ces domaines.

Dans certaines conditions de température, il peut se faire au contraire que ces différents domaines aient des frontières régulières, en général parallèles aux plans (100), une dimension constante et se déduisent les uns des autres par une opération de symétrie binaire, c'est-à-dire qui laisse inchangée une des 3 coordonnées réduites de l'élément d'alliage. Ce sont alors des antiphases périodiques. On peut imaginer ainsi 3 types d'antiphases à 1 direction et 6 à 2 directions. De telles structures ont été signalées dans les systèmes (Au, Cu), (Au, Mn), (Cu, Pt), (Ni, Mo), (Ag, Mg), (Cu, Pd).

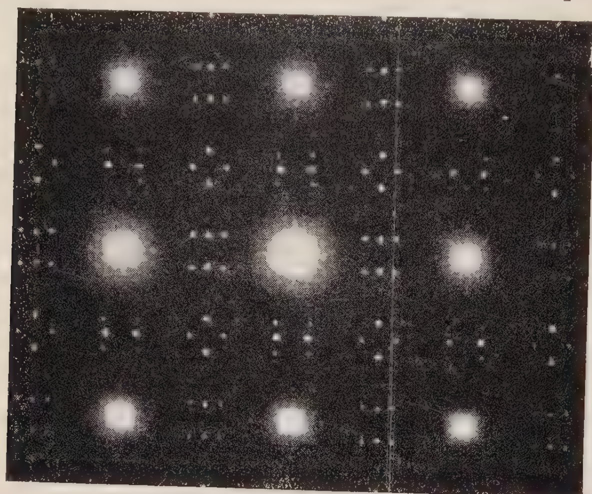
Nous avons étudié par diffraction et microscopie électronique les systèmes Au Cu et Au Mn.

Les échantillons sont des films monocristallins minces (~ 300 Å) avec une face (100) dans le plan du film. Les clichés de diffraction représentent des sections de l'espace de Fourier selon les plans réciproques (100).

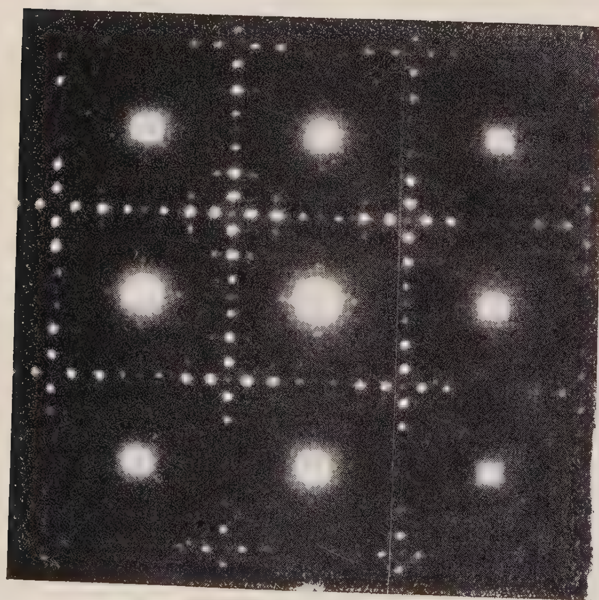
La répartition des amplitudes correspond à la transformée de Fourier de la projection du potentiel cristallin (ou densité) sur un plan (100). Cette projection peut se représenter à l'aide d'une fonction créneau périodique qui a la valeur 1 dans l'étendue où le site i est occupé, la valeur 0 ailleurs. Il s'agit là d'un facteur de forme dont la transformée composera, dans l'espace réciproque, certaines taches de surstructure. La transformée d'une telle fonction créneau s'écrit

$$\frac{1}{2}\,\delta(x) + \frac{i}{\pi}\sum \frac{1}{2m+1}\,\delta\left(x - \frac{2m+1}{2M}\right).$$

Certaines « taches » de surstructure seront scindées en une série d'harmoniques d'amplitude décroissante, symétriques et alignées dans la direction de la normale aux frontières d'antiphase.

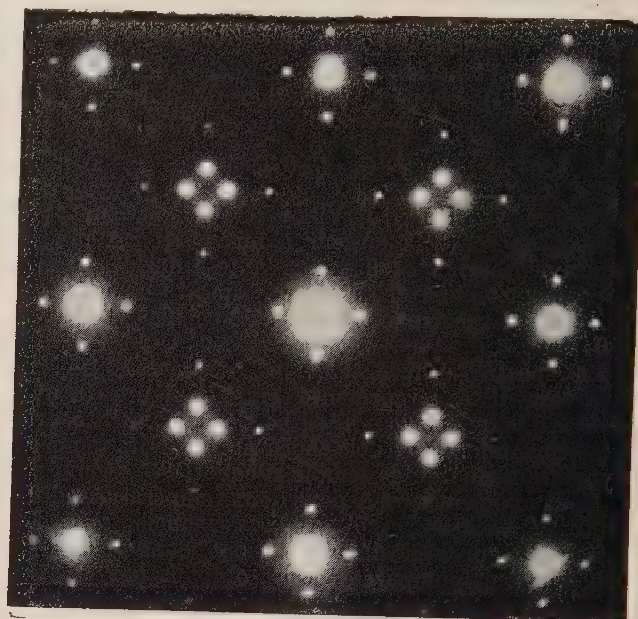


a

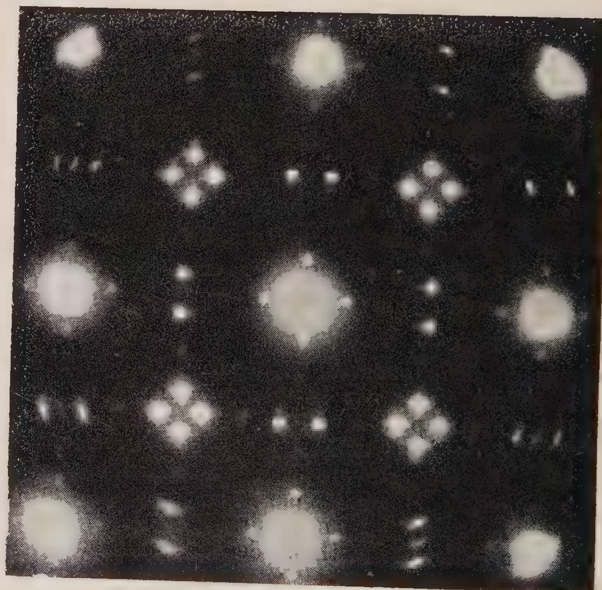


b

FIG. 1. — Exemple d'antiphases à deux directions : *a*) Au_3Cu ; *b*) Au_3Mn.



a



b

FIG. 2. — Antiphases à périodes non entières, avec mâcles cohérentes : *a*) 2 mâcles superposées ; *b*) 3 mâcles superposées.

Nous avons aussi pu observer jusqu'au 4e harmonique ce qui prouve la régularité des frontières.

Chaque film est en général composé d'une série de mâcles cohérentes de quelques centaines d'angströms le plus souvent juxtaposées dans la surface du film, mais parfois superposées dans son épaisseur. On a même observé la superposition de 3 mâcles cohérentes.

Les trois résultats essentiels de cette étude sont :

a) Les structures d'antiphases périodiques sont thermodynamiquement stables. Elles constituent un intermédiaire réversible entre le désordre et l'ordre à grande distance.

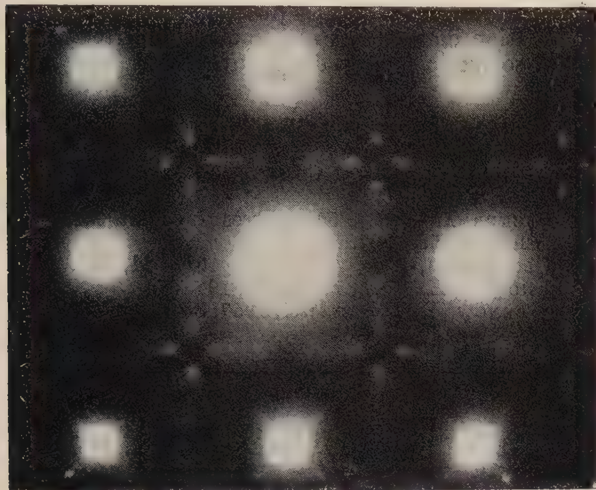


Fig. 3. — Mélange statistique de périodes entières.



Fig. 4. — Résolution au microscope électronique de structure à 1 direction.

b) Les périodes le plus souvent ne sont pas entières. Elles sont cependant rigoureusement définies et ne peuvent pas être considérées comme un mélange aléatoire pondéré de deux périodes entières voisines. Ce dernier type de structure donnerait une répartition des antiphases entièrement différente dont, d'ailleurs, un exemple expérimental a été observé dans (Au, Mn).

c) Ces états ordonnés particuliers pourraient être liés à la structure électronique de l'alliage.

Effectivement, on observe que l'addition d'un élément de valence métallique plus élevée, diminue la période alors que les éléments de transition à valence « négative » l'augmentent.

GLISSEMENTS ROTATIONNELS ET PSEUDO-STRUCTURE DU MICA MUSCOVITE

Par R. Cartraud et R. Zouckermann,
Laboratoire de Microscopie et Diffraction Électroniques,
Faculté des Sciences, Poitiers.

I. — L'étude du mica muscovite utilisé comme support pour des dépôts épitaxiques nous avait donné l'occasion d'observer [1], [2] des diagrammes électroniques du mica d'un type particulier. Ces diagrammes peuvent être reproduits par superposition de deux diagrammes normaux (de cristal unique), qu'on fait tourner l'un par rapport à l'autre d'un certain angle, de manière à amener en coïncidence certains points d'un réseau avec des points de l'autre. L'ensemble des points en coïncidence forme ce que nous appellerons une « supermaille ». Comme il s'agit de points du réseau

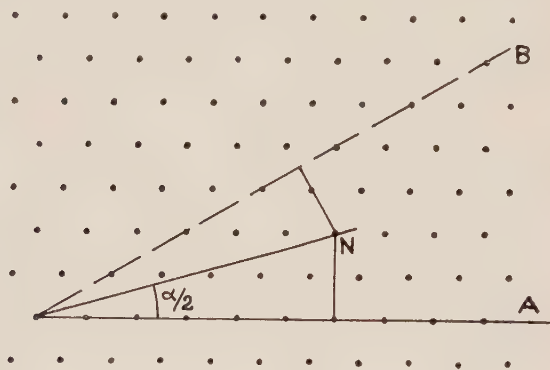


Fig. 1.

réciproque, leurs coïncidences indique les coïncidences de plans réticulaires des réseaux réels. On peut regarder de tels diagrammes comme résultant réellement de deux diffractions indépendantes par deux cristaux minces superposés qui ont subi un « glissement rotationnel » [3] ayant amené par exemple des coïncidences d'ions K^+ de l'un des feuillets cristallins avec des ions SiO^{4-} de l'autre feuillet : là aussi, il y aura formation d'une supermaille.

On peut aisément calculer les rotations possibles et la grandeur de la surmaille qui apparaît dans le diagramme électronique. A partir d'un point origine 0, considérons deux files réticulaires A et B passant par 0 et faisant un angle de 30°. Si on prend pour unité le paramètre du réseau hexagonal réel, le paramètre du réseau réciproque sera égal à 1, les files A et B auront respectivement comme équidistances 1 et 3. Pour un point quelconque N du diagramme, on aura (*fig.* 1), *m* et *n* étant deux nombres entiers :

$$\overline{ON}^2 = p^2 = \left(\frac{m\sqrt{3}}{2}\right)^2 + \left(\frac{n}{2}\right)^2$$

et

$$\operatorname{tg}\frac{\alpha}{2} = \frac{m\sqrt{3}}{n}.$$

Nous avons observé avec une netteté particulière les rotations suivantes :

$$\operatorname{tg}\frac{\alpha}{2} = \frac{1}{3\sqrt{3}} \qquad \alpha = 21^{\circ}50'$$

$$\operatorname{tg}\frac{\alpha}{2} = \frac{\sqrt{3}}{13} \qquad \alpha = 15^{\circ}10'$$

$$\operatorname{tg}\frac{\alpha}{2} = \frac{1}{7\sqrt{3}} \qquad \alpha = 9^{\circ}30'.$$

II. — Lorsqu'on pose suffisamment, on voit apparaître sur le diagramme un grand nombre de points supplémentaires, très serrés, qui forment un réseau également hexagonal, de maille k fois plus petite que celle du diagramme de cristal unique. Nous avons vérifié que ce rapport n'est autre que celui de la « surmaille » à la maille du diagramme. Certains des clichés que nous avons obtenus contiennent la totalité des points prévisibles, ce qui nous a permis de vérifier cette relation avec précision. Par exemple, pour une surmaille égale à $\sqrt{7}$ (en prenant le paramètre du mica comme unité), nous devons observer dans le réseau réciproque une maille $\sqrt{7}$ fois plus petite, c'est-à-dire, dans notre système d'unité, égale à $\frac{1}{\sqrt{7}} = \frac{\sqrt{7}}{7}$: nous trouvons effectivement, entre deux points de coïncidence, 7 intervalles, c'est-à-dire six points supplémentaires. Nous avons de même obtenu un excellent cliché correspondant à $\operatorname{tg}\frac{\alpha}{2} = \frac{\sqrt{3}}{13}$ avec un rapport de mailles égal à $\sqrt{43}$ et nous avons pu compter 42 points supplémentaires entre les points de coïncidence.

III. — Les points supplémentaires ne correspondent pas à une vraie « surstructure » : ils sont dûs, en réalité, à une double diffraction. On peut donc les obtenir à partir des deux réseaux réciproques décalés d'un angle égal à l'angle de rotation précédemment calculé, en composant deux vecteurs réciproques de l'un et l'autre réseau. C'est ce que nous avons rigoureusement vérifié par la construction géométrique dans le cas de $\operatorname{tg}\frac{\alpha}{2} = \frac{1}{3\sqrt{3}}$, en reproduisant tous les points du diagramme.

IV. — Jusqu'à présent les meilleurs diagrammes que nous ayons obtenus correspondent aux trois rotations signalées plus haut. Pour le mica, O. Rang [4] signale $\operatorname{tg}\frac{\alpha}{2} = \frac{1}{5\sqrt{3}}$ ($\alpha = 13^{\circ}10'$). Dans le cas de la molybdénite, également hexagonale, Stabenow [5] a obtenu de très bonnes doubles diffractions, notamment avec l'orientation 21°50' $\left(\operatorname{tg}\alpha/2 = \frac{1}{3\sqrt{3}}\right)$.

V. — Deux cristaux d'espèces différentes accolés peuvent également produire une double diffraction. En étudiant l'épitaxie de l'iodure de potassium sur le mica, nous avons obtenu les diffractions dues au mica et celles dues à l'iodure, avec une parfaite orientation des plans (111) de KI sur le plan (001) du mica. Mais, de plus, apparaissent des points supplémentaires, moins intenses, dont nous avons pu rendre compte par la composition de vecteurs réciproques appartenant aux deux réseaux du mica et de l'iodure.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Zouckermann (R.) et Corcuff (Y.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **245**, 2323.
[2] Zouckermann (R.), 5e Congrès Internat. Microscop. Élect., 1958, **8**-07.
[3] Wilman (H.), *Proc. Phys. Soc.*, 1951, **64**, 329.
[4] Rang (O.), *Z. Phys.*, 1958, **152**, 194.
[5] Stabenow (Y.), *Naturwiss.*, 1957, **360**, 12.

SUR UN PHÉNOMÈNE DE RÉSONANCE OBSERVÉ EN BASSE FRÉQUENCE AU COURS DES ÉLECTROLYSES ACCOMPAGNÉES D'UNE FORTE SURTENSION ANODIQUE

Par I. Epelboin et G. Loric,
Laboratoire de Physique (Enseignement) de la Faculté des Sciences de Paris.

Pour étudier les fortes tensions anodiques qui apparaissent au cours du polissage électrolytique et de l'oxydation anodique, nous superposons au courant de polarisation I un courant alternatif i dont l'amplitude est très faible par rapport à l'intensité du premier ; le courant i ne perturbe pas la caractéristique I-U (U tension aux bornes). L'impédance mesurée aux bornes de l'électrolyseur peut s'exprimer, dans la notation complexe par :

$$Z = R - jG$$

et le relevé des composantes R et G apporte des renseignements sur les phénomènes anodiques.

Les expériences que nous citerons ont été menées avec une cellule asymétrique, la surface anodique étant constituée par la base d'un cylindre d'aluminium de 10 mm de diamètre et la surface cathodique par une tôle d'acier inoxydable enroulée à l'intérieur d'un bécher de façon à former un cylindre de 7 cm de diamètre et 5 cm de hauteur. Dans ces conditions, la tension aux bornes de l'électrolyseur est localisée à l'anode et les variations de la tension anodique suivent celles de la tension aux bornes U. De plus, nous nous bornerons, en ce qui concerne le polissage électrolytique, aux résultats obtenus avec les solutions à base d'anions ClO_4^- car ils causent des tensions anodiques élevées et stables.

Lorsque la solution électrolytique est une solution de polissage, les composantes R et G présentent un maximum en fonction de la tension et, quelle que soit la fréquence, ces maxima se produisent tous deux à la tension qui correspond à l'extrémité du palier de la

courbe I-U caractéristique du polissage. L'allure de ces courbes, que nous avons expliquée par ailleurs [1], ne se conserve toutefois que si la fréquence du courant superposé est comprise entre deux fréquences limites déterminées en ondes métriques par la dispersion de Debye, et en très basse fréquence par un phénomène de résonance que nous avons déjà signalé [2].

Nous montrerons ici que ce phénomène de résonance peut devenir important, au point d'entraîner

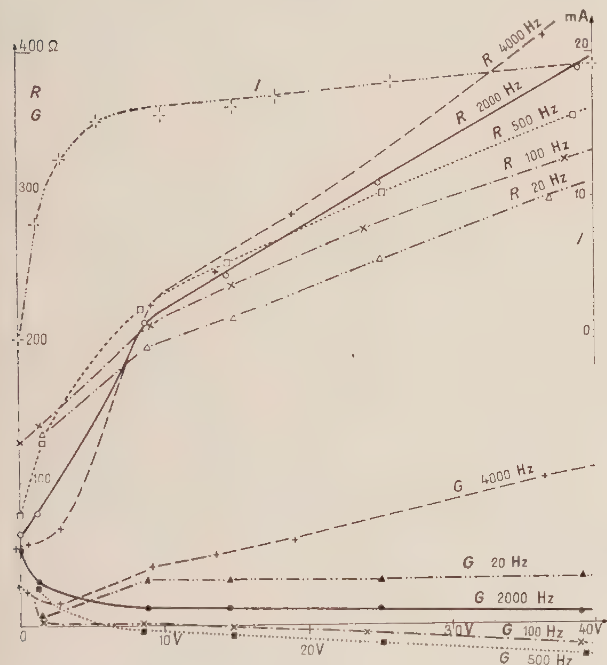


Fig. 1.

des valeurs négatives de G. La figure 1 montre les courbes obtenues en effectuant l'électrolyse avec une solution de polissage électrolytique constituée de perchlorate de magnésium et d'alcool. Nous nous limitons aux tensions ne dépassant pas celles du palier de polissage.

Les mesures ont été faites à des fréquences comprises entre 4 000 et 20 Hz. R est croissant en fonction de la tension, ce qui était prévisible étant donné le domaine de tension choisi. A tension donnée, R augmente en fonction de la fréquence, ce qui déjà indique l'existence d'un phénomène de résonance. L'examen des variations de G apporte des renseignements beaucoup plus nets. Aux fréquences supérieures à 2 000 Hz, G croît en fonction de la tension, mais on constate que la pente de la caractéristique G-U diminue notablement lorsqu'on baisse la fréquence de mesure. A 2 000 Hz, cette pente est légèrement négative ; aux fréquences inférieures, G varie nettement en sens inverse de la tension et prend des valeurs négatives.

Le phénomène de résonance est encore plus net lorsqu'on relève R et G au cours de l'oxydation anodique. Nous donnons figure 2 la caractéristique I-U et les courbes R-U et G-U relevées au cours de l'oxydation d'une anode d'aluminium plongée dans l'acide phosphorique. La courbe I-U présente un très long palier mais les maxima des courbes R et G sont indépendants l'un de l'autre et dépendent par contre de la fréquence. En basse fréquence, G devient négatif et sa valeur absolue croît avec la tension. Il est net que le

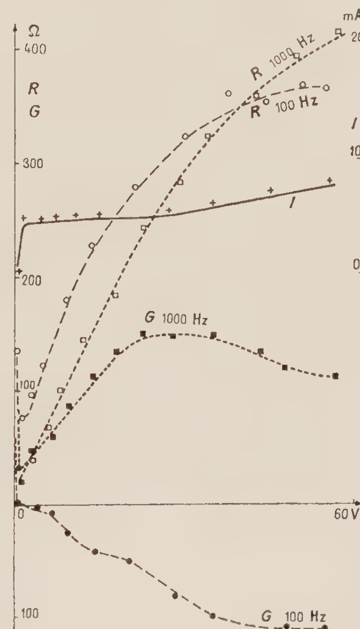


Fig. 2.

phénomène de résonance s'accentue aux fortes tensions anodiques : si l'on représente l'impédance dans un plan complexe, en fonction de la fréquence, on obtient des arcs de cercles dont le diamètre augmente avec la tension (*fig.* 3). A 0,25 V, c'est-à-dire au début

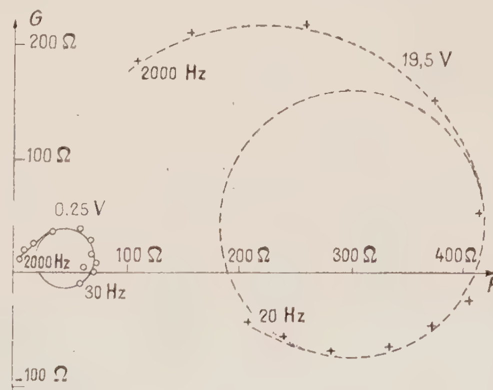


Fig. 3.

du palier, le diamètre du cercle correspond à 46 Ω tandis qu'à 33 V, le diamètre s'étend sur 300 Ω.

Lorsqu'on effectue l'oxydation anodique avec une solution sulfurique, le palier de la courbe I-U est limité aux faibles tensions. On obtient encore un phénomène de résonance très accentué (*fig.* 4), mais le diamètre des cercles représentatifs de l'impédance est

plus faible aux tensions élevées ; il correspond à 88 Ω à 8 V et à 32 Ω à 17 V.

Ces valeurs de G étant inhabituelles, il va de soi que nous avons vérifié qu'elles n'étaient pas causées

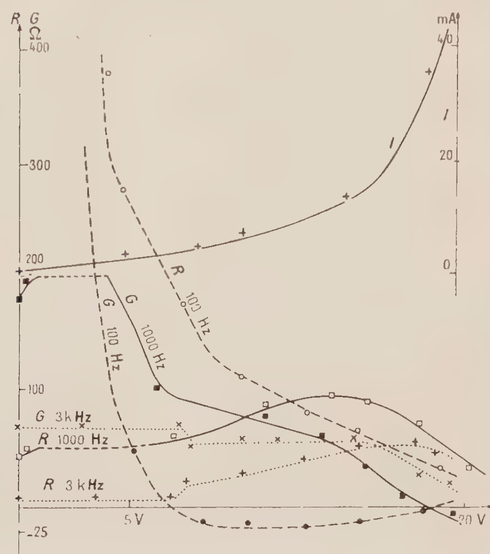


FIG. 4.

par une self-inductance du circuit d'alimentation. D'autre part, nous avons utilisé pour ces mesures deux montages spécialement adaptés à la détermination du module et du signe du déphasage [3] ; tous deux comprennent un phasemètre électronique.

Lorsqu'il y a polissage ou oxydation, l'anode est entourée d'une couche de diffusion et, bien que la constitution en soit différente dans les deux cas, on pourrait admettre que des ions se groupent pour former des particules de masse m et de charge e. Le phénomène de résonance s'expliquerait alors par la vibration de ces particules, sous l'action du courant alternatif. Un calcul [4] montre que l'impédance de l'anode comporte un terme selfique qui, par unité de surface, s'exprime par $\frac{md}{\rho e^2}$ (ρ nombre de particules par unité de volume, d épaisseur de la couche). Une autre expression du terme selfique avait déjà été donnée par C. Chalin [5] en admettant que la couche d'ions absorbés vibre d'un seul bloc.

On doit cependant remarquer que ces interprétations n'expliquent pas la relation qui semble exister entre le phénomène de résonance et le palier de la courbe I-U, relation se traduisant par les variations des diamètres des cercles qui dans le plan complexe donnent l'impédance en fonction de la fréquence. Qu'il y ait polissage ou oxydation, le palier traduit une passivation de l'anode. La tension anodique ne comportant pratiquement pas de composante ohmique, on peut considérer que la couche anodique est semi-conductrice et peut redresser partiellement le courant alternatif. Il pourrait donc y avoir une activation périodique de la surface anodique provoquant des oscillations qui à certaines fréquences du courant alternatif pourraient entrer en résonance avec celui-ci.

BIBLIOGRAPHIE

[1] EPELBOIN (I.), *Bull. S. F. E.*, 1955, **5**, n° 58, 679.
[2] EPELBOIN (I.), *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **234**, 950.
[3] LORIC (G.), Contribution à l'étude de l'impédance des cellules électrolytiques. *Diplôme d'Études Supérieures*, Paris, octobre 1959.
[4] BOUGON (Mlle M.), Étude des fortes surtensions anodiques à l'aide d'un faible courant alternatif. *Diplôme d'Études Supérieures*, Paris, décembre 1955.
[5] CHALIN (C.), Contribution à la recherche du mécanisme du polissage électrolytique : nouvelle méthode d'étude du processus aux électrodes. *Thèse*, Paris, 8 juillet 1954. R. G. E. 1956, **65**, 87.

SUR QUELQUES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES D'UNE PHASE SOLIDE DU GALLIUM INSTABLE A LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE

Par A. DEFRAIN et I. EPELBOIN,
Laboratoire de Physique (Enseignement) de la Faculté des Sciences de Paris.

En se basant sur le diagramme pression-température du gallium établi par Bridgman en 1935 [1], on peut prévoir l'existence d'un équilibre métastable entre la phase II solide stable aux pressions supérieures à

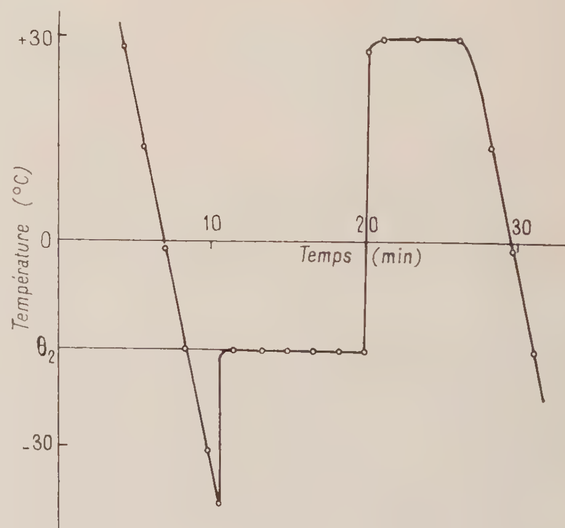


FIG. 1.

12 050 kg/cm² et l'état liquide ; une extrapolation linéaire de la courbe d'équilibre gallium II-liquide jusqu'à la pression atmosphérique conduit à une température d'équilibre de — 15,8 °C.

Le décapage préalable du métal dans une solution bouillante d'acide chlorhydrique nous permet de le maintenir en surfusion jusqu'à — 40 °C. Suivant la

pureté du métal, nous obtenons deux types de courbe de refroidissement. Pour un métal comprenant plus de 99,99 % de gallium, la courbe obtenue est représentée sur la figure 1 ; si le taux d'impuretés est de l'ordre de 0,1 %, la courbe représentative est donnée sur la figure 2 [2] : dans ce dernier cas une impureté isomorphe stabilise quelque temps cette phase instable.

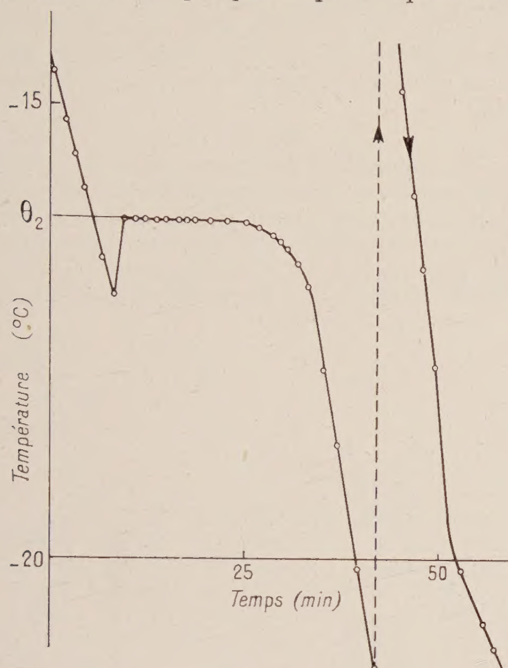


FIG. 2.

La température θ_2 est — 16,3 ± 0,2 °C : elle correspond à la température d'équilibre entre le liquide et le gallium II.

Des observations aux rayons X effectuées au laboratoire de minéralogie de M. Wyart ont montré l'existence d'une phase solide se formant à la température θ_2 du palier de la courbe de refroidissement. Le rapport des conductibilités électriques du liquide et du solide est de l'ordre de 1/2,6, montrant que la phase instable doit avoir une structure plus compacte que celle de la phase stable. L'anisotropie électrique, si prononcée pour le gallium solide stable, semble ne plus subsister.

Pour mesurer la chaleur latente de fusion L de la phase instable, nous avons utilisé une méthode calorimétrique du type électrique [3]. Nous avons trouvé $L = 9{,}09 \pm 0{,}03$ cal/g : cette valeur correspond à la moitié de la chaleur latente de fusion de la phase stable (19,14 cal/g). En utilisant les paramètres définissant le point triple (12 050 kg/cm² et + 2,4 °C) la formule de Clapeyron donne une chaleur latente de fusion de 10,3 cal/g.

La transformation de la phase solide instable en phase solide stable se fait avec une forte dilatation que nous avons mesurée au moyen d'un dilatomètre à alcool [2]. A — 22 °C, les masses spécifiques respectives des phases solide stable, solide instable et liquide sont : 5,92 g/cm³, 6,23 g/cm³ [2] et 6,135 g/cm³ ; celles du solide stable et du liquide sont en accord avec les données de la littérature [4], [5], [6].

En conclusion, nous avons montré dans le cas du gallium qu'une phase solide n'ayant été décelée qu'aux hautes pressions peut exister aussi quelque temps à la pression atmosphérique. De façon analogue, on pourrait prévoir deux phases solides du bismuth instables à la pression atmosphérique.

BIBLIOGRAPHIE

[1] BRIDGMAN (P. W.), *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 893.
[2] DEFRAIN (A.) et EPELBOIN (I.), *C. R. Acad. Sc.*, 1959, **249**, 50.
[3] DEFRAIN (A.), Inédit.
[4] RICHARDS (T. W.) et BOYER (S.), *J. Amer. Chem: Soc.*, 1921, **43**, 280.
[5] HOATHER (W. H.), *Pr. Phys. Soc.*, 1936, **48**, 699.
[6] SPELLS (K. E.), *Pr. Phys. Soc.*, 1936, **48**, 299.

AMPÈREMÈTRES UTILISANT LA RÉPULSION ENTRE COURANTS PARALLÈLES

Par L. REBUFFÉ,
Professeur honoraire de Lycée, Rennes.

Les appareils présentés, qu'après quelques recherches nous croyons inédits, utilisent directement la définition internationale de l'ampère. Les deux premiers peuvent servir en courant continu ou alternatif, le troisième et le quatrième en alternatif seulement ; le quatrième ne convient qu'aux grosses intensités.

I. — Le premier appareil comprend un équipage mobile en fil de cuivre coudé deux fois, muni de deux pivots (C et D). Le côté AB (voir *fig.* 1) de cet équi-

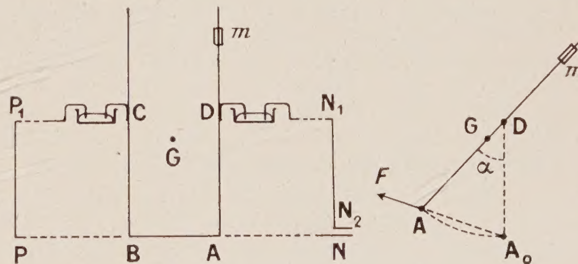


FIG. 1.

page sera repoussé par un long fil rectiligne NP qui lui est parallèle, le même courant circulant en sens inverses dans NP et AB.

L'équipage est construit de telle sorte que le déplacement d'une faible masselotte m suffit à amener le centre de gravité G à une faible distance (soit a) de l'axe de rotation CD. Les pivots peuvent être des pivots ordinaires nécessitant deux frotteurs pour relier électriquement le cadre aux conducteurs N_1D et CP_1 qui sont dans le prolongement de CD pour que leur action sur AB ait un bras de levier nul. Ils peuvent aussi être constitués (voir figure) par les pointes de crochets soudés à l'équipage et reposant sur le fond poli de godets à mercure. Les conducteurs N_1N_2 et P_1P

sont souples pour permettre de s'assurer qu'en éloignant NP de AB, le côté DA vient sur la verticale DA_0.

Nous supposerons, pour un calcul rapide, qu'au moment d'une mesure, la projection de NP sur un plan de profil contenant DA, soit en A_0. Nous supposerons en outre NP infini, de même que N_1P_1. Dans ces conditions la force de répulsion vaut

$$F = 10^{-7}\, 2\dot{I}^2\, \frac{AB}{A_0 A} \text{ avec } A_0 A = 2DA \sin\frac{\alpha}{2}.$$

Son bras de levier vaut DA cos $\alpha/2$. Le poids Mg de l'équipage mobile a pour moment Mga sin α. De l'égalité des moments on tire

$$\dot{I}^2 = 10^7\, \frac{2Mga}{AB} \sin^2\frac{\alpha}{2}. \quad (1)$$

Le fait que NP n'est pas infiniment long et, dans le cas des pivots crochets, l'action de NP sur la partie horizontale de ces crochets, introduisent des corrections à la courbe $I = f(\alpha)$. Ces corrections sont faibles si on consent à donner au rapport NP/AB une valeur un peu grande, par exemple 12. Pour un emploi courant on pourra se contenter de la formule (1) ou d'un étalonnage.

— Il est facile de placer un miroir, par exemple sur une étroite lame isolante fixée entre C et D.

— La formule (1) reste la même lorsque I désigne la valeur efficace d'un courant alternatif.

— Application numérique. Nous avons réalisé avec du fil de cuivre de diamètre 1,6 mm un appareil ayant à peu près les caractéristiques suivantes : M = 15 g, a = 0,1 mm, DA = 10 cm, AB = 4 cm, NP = 60 cm. La formule (1) donne I = 3,8 A pour α = 5° ; l'expérience confirme ce résultat.

II. — On passe à l'appareil II en ajoutant à l'appareil I un léger fléau constitué par un fil de cuivre, fixé perpendiculairement au plan ABCD et par exemple au milieu de CD. Deux faibles charges m_1 et m_2 sont placées pour qu'en l'absence de courant DA soit sur DA_0, c'est-à-dire vertical. La projection du fil NP est cette fois en C (*fig.* 2). Soit $CA_0 = b$.

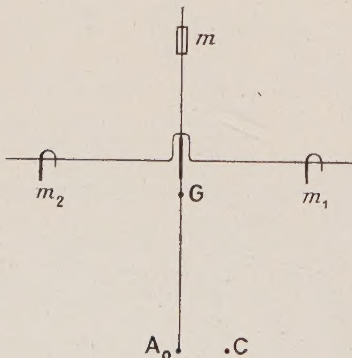


Fig. 2.

Lorsque le courant passe il y a répulsion. On retrouve b en rapprochant m_1 de l'axe, d'une longueur x. Le moment $F.DA_0$ est alors compensé par la variation du moment de m_1 g. Il vient

$$10^{-7}\, \frac{2\dot{I}^2}{A_0 C}\, AB.DA_0 = m_1 gx.$$

Application numérique : AB = 4 cm, DA_0 = 10 cm, CA_0 = 1 cm, m_1 = 1 cg. Avec x = 5 mm on a I = 2,5 ampères. On pourrait remplacer m_1 par un système à chaînette comme sur certaines balances de précision.

III. — L'appareil III est un transformateur dont le fer est un manchon cylindrique feuilleté. Le primaire est réduit à une spire dont la partie essentielle est un long conducteur rectiligne NP placé sur l'axe du manchon projeté en A_0. Le secondaire est réduit à la spire ABCD (voir *fig.* 3). Les pivots peuvent être deux

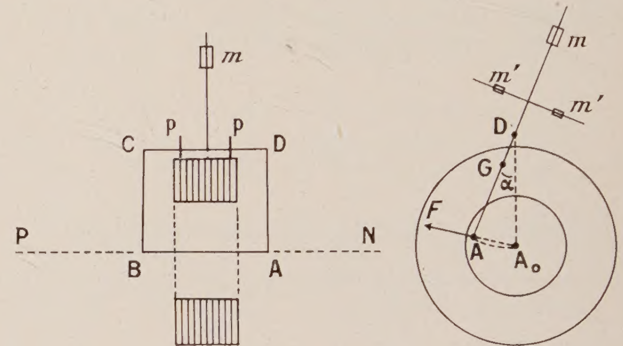


Fig. 3.

épingles (p) soudées à CD. Les masselottes m' permettent d'amener DA en DA_0 en l'absence de NP. Soit i le courant dans NP, i' le courant induit dans le cadre, M le coefficient d'induction mutuelle. La réactance $L\omega$ du secondaire étant ici beaucoup plus grande que sa résistance, on a

$$-M\frac{di}{dt} = L\frac{di'}{dt}.$$

D'autre part les flux Mi' et Li' ne diffèrent que par un peu de flux à travers l'air, donc $M \simeq L$.

On tire de là $i' \simeq -i$. Le champ créé par NP en A étant le même qu'en l'absence du manchon on a

$$\dot{I}^2 = 10^7\, \frac{2Mga}{AB} \sin^2\frac{\alpha}{2}.$$

— Nous avons fait l'expérience à l'aide d'un manchon extrait d'un appareil réformé par les P. T. T.

— Avantage sur les appareils I et II : L'appareil III ne comporte qu'un seul long conducteur, surtout on n'y trouve pas de liaison électrique à assurer entre l'équipage mobile et le conducteur fixe.

IV. — L'appareil IV se présente comme l'appareil III privé de fer. On trouve cette fois que pour la fréquence 50 le rapport $L\omega/r = \text{tg}\,\varphi$ de la réactance du secondaire à sa résistance est petit. Le calcul

fournit aussi I' petit devant I. Pour ces deux raisons la valeur moyenne de ii', soit $II' \sin \varphi$ est petite et l'appareil convient aux très grosses intensités.

FIG. 4.

Pour atteindre assez rapidement une formule nous supposerons encore NP infini, mais de diamètre capable de supporter quelques centaines d'ampères. Pour permettre une application aux courants moyens, donc pour α petit, nous ferons le calcul pour le cas où A_0 est en dehors du conducteur NP d'axe projeté en C, avec toutefois $DA_0 = DC$; soit $CDA_0 = \gamma$.

Le calcul de i' demande celui du flux créé par le courant i (de NP) à travers ABCD. Faisons ce calcul pour DA écarté de DA_0 d'un angle $\alpha = \widehat{A_0DA}$. Soit $AB = l$, et $l\,dx$ la surface d'une bande prise dans ABCD à distance $DM = x$ de D. On a $d\Phi = \mathcal{B} l\, dx \cos \beta$, avec

$$\mathcal{B} = 10^{-7} \frac{2i}{CA} \text{ Wb/m}^2.$$

La relation entre les côtés et les angles du triangle DCM permet de transformer l'expression de $d\Phi$. On obtient

$$d\Phi = 10^{-7}\, 2il \frac{d\beta}{\operatorname{tg} \beta}$$

L'intégration entre les valeurs extrêmes de β, soit $(\alpha + \gamma)$ et $\left(\frac{\pi}{2} + \frac{\alpha + \gamma}{2}\right)$ donne

$$\Phi = -10^{-7}\, 2il \operatorname{Log} 2 \sin \frac{\alpha + \gamma}{2}.$$

Cette quantité est positive pour $\alpha + \gamma < 60°$. Supposons $i = I_m \sin \omega t$. Posons $\Phi = + Mi$, avec

$$M = -10^{-7}\, 2l \operatorname{Log} 2 \sin \frac{\alpha + \gamma}{2}.$$

La f. e. m. induite $e = M\omega I_m \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right)$ donne

$$i' = \frac{M\omega I_m}{\sqrt{r^2 + L^2\omega^2}} \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{2} - \varphi\right).$$

La valeur moyenne de ii' étant $-II' \sin \varphi$, la valeur moyenne de la force $f = 10^{-7} \frac{2i}{CA} i'$. AB, est au signe près, $F = 10^{-7}\, 2II' \frac{AB}{CA} \sin\varphi$. Son moment $F.DA.\cos \frac{\alpha + \gamma}{2}$ est équilibré par $Mga \sin \alpha$. Tous calculs faits il vient

$$I^2 = \frac{10^{14}}{\overline{AB}^2} \frac{Mga}{2} \frac{r^2 + L^2\omega^2}{L\omega^2} \frac{\sin \alpha \operatorname{tg} \frac{\alpha + \gamma}{2}}{\left|\operatorname{Log} 2 \sin \frac{\alpha + \gamma}{2}\right|}.$$

Nous poserons

$$f(\alpha, \gamma) = \sqrt{\frac{\sin \alpha \operatorname{tg} \frac{\alpha + \gamma}{2}}{\left|\operatorname{Log} 2 \sin \frac{\alpha + \gamma}{2}\right|}}.$$

Une discussion faite en vue de diminuer I correspondant à AB, α et γ donnés conduit à adopter pour l'équipage mobile un fil de gros diamètre. Le calcul a été fait pour du « fil » de diamètre 4 mm, AB = 5 cm, DA = 10 cm, d'où $M = 58$ grammes. On a pris $a = 0{,}1$ mm, $\gamma = 7°$. La self de ABCD étant approximativement égale à la self d'une spire circulaire de même surface et du même fil on a adopté $L = 1{,}66\ 10^{-7}$ henry. La résistance de ABCD est $r = 3{,}82\ 10^{-4}\ \Omega$. Ce calcul donne pour la fréquence 50, l'expression $I = 3\,240\ f(\alpha, \gamma)$ soit 80,7 ampères pour $\alpha = 1°$, 248 Amp. pour $\alpha = 5°$, 473 ampères pour $\alpha = 10°$.

Pour la commodité des observations cet appareil, comme les précédents, sera muni d'un miroir permettant un spot sur écran.

Il convient à de grosses intensités et sa réalisation est très facile. Toutefois, même étalonné il ne peut servir qu'à des mesures approchées : on sait en effet que la fréquence du courant industriel varie un peu et qu'elle s'accompagne d'harmoniques.

ROLE DES CHAMPS DÉMAGNÉTISANTS DANS L'AUTO-ASSERVISSEMENT ET LA LINÉARISATION DES CIRCUITS MAGNÉTIQUES OUVERTS A GRANDES PERMÉABILITÉS

Par E. SELZER,
Institut de Physique du Globe de Paris.

Il peut sembler paradoxal de parler d'asservissement pour des sondes magnétiques telles que celles que nous allons considérer et qui, dépouillées de tous leurs organes complémentaires *que nous ne ferons pas intervenir ici*, se réduisent à un simple bobinage autour d'une longue barre cylindrique d'un alliage de grande perméabilité, c'est-à-dire ne disposent d'aucun organe d'amplification proprement dit.

L'explication de ce paradoxe tient à ce que des analogies très poussées peuvent être établies :

1° entre les grandes perméabilités de ces alliages et

les grands coefficients d'amplification électronique des montages asservis classiques ;

2° entre l'effet des champs démagnétisants dans ces sondes et l'effet de « *réinjection* » propre aux montages classiques.

Comme pour ces derniers, la *linéarisation*, bénéfice essentiel de l'asservissement, est indépendant de la loi d'amplification du signal initial, c'est-à-dire des perméabilités de l'alliage dont est fait le noyau (pourvu qu'elles soient suffisamment grandes), mais est directement sous la dépendance de la *loi de réinjection du signal amplifié*, c'est-à-dire ici du champ démagnétisant.

Un examen direct permet de se convaincre de la linéarité de ses effets. Cependant les calculs rigoureux se heurtent à une complication d'exposition, les circuits magnétiques ouverts envisagés étant équivalents *non pas à un seul système asservi*, mais à une infinité d'entre eux, chacun d'eux recevant son asservissement de l'ensemble de tous les autres. En chaque section d'abscisse x_1 on aura entre les trois variations de h (champ « réellement agissant »), de H (champ extérieur pris loin de la barre) et de $\mathcal{H}$ (champ démagnétisant), la relation fondamentale d'asservissement :

$$(\mathrm{d}h)_{x_1} = \mathrm{d}H - (\mathrm{d}\mathcal{H})_{x_1}. \tag{1}$$

Notre intention n'étant pas d'aborder l'étude dynamique de cet asservissement nous supposerons que H varie assez lentement pour qu'on puisse négliger toute complication dans le comportement magnétique de l'alliage. Nous écrirons d'abord l'expression de $\mathcal{H}_{x_1}$ en remarquant que l'effet de chaque portion $\mathrm{d}x$ (d'abscisse x) du cylindre, est proportionnel au flux d'induction traversant les parois latérales de cette section, donc à $\mathrm{d}B(x, H)$ à H constant et à une certaine fonction $a(x_1, x)$ des abscisses.

On pourra ainsi écrire :

$$\mathcal{H}_{x_1} = \int_0^l a(x_1, x) \, . \, \frac{\partial B(x, H)}{\partial x} \, . \, \mathrm{d}x \tag{2}$$

l'intégrale étant étendue tout au long de la barre.

On peut montrer qu'il est permis de poser :

$$B(x, H) = B(x) \, . \, B_1(H)$$

$B_1(H)$ étant unique tout le long de la barre.

Ceci ne fait d'ailleurs que réduire à une moyenne les lois de variation de l'induction aux différentes sections, ***sans rien supposer sur la loi moyenne*** dont nous voulons justement montrer que les propriétés de la sonde sont affranchies. On peut alors calculer facilement $(\mathrm{d}\mathcal{H})_{x_1}$ et par substitution dans (1), $(\mathrm{d}h)_{x_1}$ et finalement $(\mathrm{d}B)_{x_1}$

$$(\mathrm{d}B)_{x_1} = \left(\frac{\partial B}{\partial H}\right)_{x_1} . \, \mathrm{d}H = \frac{B(x_1) \, . \left(\dfrac{\partial B_1}{\partial h}\right)_{x_1}}{1 + \left(\dfrac{\partial B_1}{\mathrm{d}h}\right)_{x_1} . \displaystyle\int_0^l a(x_1, x) \, . \, \frac{\partial B(x)}{\partial x} \, \mathrm{d}x} \, . \, \mathrm{d}H. \tag{3}$$

et si $\left(\dfrac{\partial B_1}{\partial h}\right)_{x_1}$ est assez grand :

$$(\mathrm{d}B)_{x_1} \approx \frac{B(x_1)}{\displaystyle\int_0^l a(x_1, x) \, . \, \frac{\partial B(x)}{\partial x} \, . \, \mathrm{d}x} \, . \, \mathrm{d}H \tag{4}$$

expression dans laquelle le coefficient de $\mathrm{d}H$, et par suite l'efficacité de la sonde à détecter les variations totales de flux à travers son bobinage, efficacité que l'on peut évaluer par l'intégrale :

$$\int_0^l (\mathrm{d}B)_{x_1} . \, \mathrm{d}x_1,$$

sont devenus indépendants de

$$\left(\frac{\partial B_1}{\partial h}\right)_{x_1},$$

donc des perméabilités.

Le Gérant : Maurice Blondin — Dépôt légal : 1er trim. 1960. — Imp. Taffin-Lefort, à Lille (France).